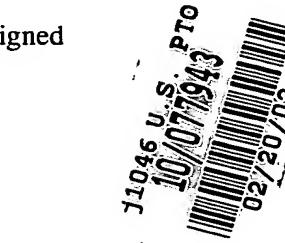


IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of )  
Tomotaka TSUCHIMURA et al. ) Group Art Unit: Unassigned  
Application No.: Unassigned ) Examiner: Unassigned  
Filed: February 20, 2002 )  
For: Positive-Type Image-Forming Material )  
And Planographic Printing Plate Precursor )  
)



H3  
D.G.  
5-21-02

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2001-043163

Filed: February 20, 2001

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: February 20, 2002

By:  
Platon N. Mandros  
Registration No. 22,124

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1046 U.S. PRO  
10/077943  
02/20/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2001年 2月 20日

出願番号  
Application Number:

特願2001-043163

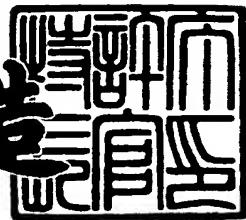
出願人  
Applicant(s):

富士写真フィルム株式会社

2001年10月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3092895

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00976

【提出日】 平成13年 2月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41C 1/055 501

G03F 7/00 503

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 土村 智孝

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 中村 一平

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 小田 晃央

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

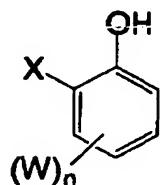
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型画像形成材料及びそれを用いた平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 水に不溶であり、且つ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物、(b) 光熱変換剤、及び、(c) 下記一般式(I)の部分構造を有するフェノール類を含有し、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大するヒートモード対応ポジ型画像形成材料。

【化1】

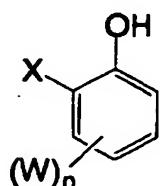


一般式(I)

式中、Xは炭素原子数2以上の1価の末端基、又は、 $-CY^1Y^2-$ 、または、 $-CHY^1-$ の連結基を表し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ は炭素原子数1以上の1価の末端基を表す。Wは1価の末端基を表し、nは1以上3以下の整数を表す。

【請求項2】 支持体上に、(a) 水に不溶であり、且つ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物、(b) 光熱変換剤、及び、(c) 下記一般式(I)の部分構造を有するフェノール類を含有し、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大するポジ型画像形成材料からなる記録層を有する平版印刷版原版。

【化2】



一般式(I)

式中、Xは炭素原子数2以上の1価の末端基、又は、 $-CY^1Y^2-$ 、または、 $-CHY^1-$ の連結基を表し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ は炭素原子数1以上の1価の末端基を表す。Wは1価の末端基を表し、nは1以上3以下の整数を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は赤外線レーザの露光により画像記録可能であり、露光部分の記録層の可溶性が増大するポジ型画像形成材料及びそれを用いた平版印刷版原版に関し、赤外線レーザー等の近赤外領域の露光などの加熱により書き込み可能であり、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の平版印刷版原版に好適な画像形成材料及びそれを用いた平版印刷版原版に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ・半導体レーザの発達に伴い、コンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムとして、これらの赤外線レーザーを用いるものが注目されている。

ダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平板印刷版材料が特開平7-285275号公報に開示されている。この発明は、アルカリ水溶液可溶性樹脂に、光を吸収し熱を発生する物質と、キノンジアジド化合物類等のようなポジ型感光性化合物を添加した画像記録材料であり、画像部ではポジ型感光性化合物が、アルカリ水溶液可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、非画像部では熱により分解して溶解阻止能を発現しなくなり、現像により除去され得るようになって、画像を形成する。キノンジアジド化合物類は感光性であるため、これを含有する画像記録材料は、例えば、白灯下の取り扱いにより変色を起こしやすいなどの問題がある。他方、これらキノンジアジド化合物を添加しなくても、ポジ画像を得ることは可能であるが、単にキノンジアジド化合物類を除した画像記録材料においては、現像液の濃度に対する感度の安定性、即ち現像のラチチュードが悪くなってしまうという欠点がある。

## 【0003】

一般に、赤外線レーザ等の加熱のより記録可能なポジ型平版印刷版材料では、様々な使用条件における未露光部（画像部）の現像液に対する耐溶解性と、露光部（非画像部）の溶解性との間の差が未だ十分とは言えず、使用条件の変動による現像過剰や現像不良が起きやすいという問題があった。また、取扱い時に表面

に触れる等によりわずかに表面状態が変動した場合にも、現像時に未露光部（画像部）が溶解してキズ跡状となり、耐刷の劣化や着肉性不良を引き起こすという問題があった。

## 【0004】

このような問題は、赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料とUV露光により製版するポジ型平版印刷版材料との製版メカニズムの本質的な相違に由来する。すなわち、UV露光により製版するポジ型平版印刷版材料では、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、オニウム塩やキノンジアジド化合物類とを必須成分とするが、このオニウム塩やキノンジアジド化合物類は、未露光部（画像部）でバインダー樹脂との相互作用により溶解阻止剤として働くだけでなく、露光部（非画像部）では、光によって分解して酸を発生し、溶解促進剤として働くという二つの役割を果たすものである。

これに対し、赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料におけるIR染料等は、未露光部（画像部）の溶解阻止剤として働くのみで、露光部（非画像部）の溶解を促進するものではない。従って、赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料において、未露光部と露光部との溶解性の差を出すためには、バインダー樹脂として、あらかじめアルカリ現像液に対する溶解性の高いものを使用せざるを得ず、現像前の状態が不安定なものとなるのである。このため、記録前の保存条件についても制約があり、経時的な保存安定性の向上も課題の一つである。

## 【0005】

現像ラチチュードの改良については、例えば、露光部（非画像部）の現像性を低下させず未露光部（画像部）の現像液に対する耐溶解性とを上げる目的で、特開平11-288093号公報には、炭素原子上の水素原子がフッ素原子で置換されているフルオロ脂肪族基を側鎖に有する付加重合可能なフッ素含有モノマーを含む共重合体を用いる方法が、また、EP950517号には、シロキサン系の界面活性剤を用いる方法がそれぞれ提案されている。これらは記録層画像部の耐現像性向上にある程度寄与するものの、現像液の活性変動に係わらず鮮鋭で良好な画像形成を行いうるほどには、未露光部と露光部との溶解性の差が充分であるとは言い難い。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、現像による画像形成時のラチチュード、及び、耐キズ性に優れ、保存安定性が良好なポジ型画像形成材料、及び、そのような特性を有する記録層を備えたダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版を提供することにある。

## 【0007】

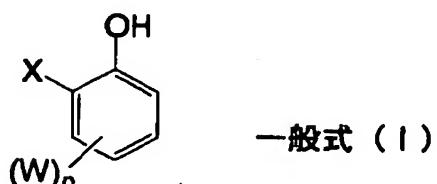
## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、現像ラチチュード、耐キズ性、及び保存安定性を改良する目的で銳意研究を重ねた結果、特定の構造を有するフェノール化合物を添加することにより、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の請求項1に係るヒートモード対応ポジ型画像形成材料は、(a)水に不溶であり、且つ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物（以下、適宜、アルカリ可溶性樹脂と称する）、(b)光熱変換剤、及び、(c)下記一般式(I)の部分構造を有するフェノール類（以下、適宜、特定フェノール化合物と称する）を含有し、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大することを特徴とする。

## 【0008】

## 【化3】



## 【0009】

式中、Xは炭素原子数2以上の1価の末端基、又は、 $-CY^1Y^2-$ 、または、 $-CHY^1-$ の連結基を表し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ は炭素原子数1以上の1価の末端基を表す。 $W$ は1価の末端基を表し、nは1以上3以下の整数を表す。

また、本発明の請求項2に係る平版印刷版原版は、支持体上に、(a)水に不溶であり、且つ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物、(b)光熱変換剤、及

び、(c) 前記一般式(I)の部分構造を有するフェノール類を含有し、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大するポジ型画像記録材料からなる記録層を有することを特徴とする。

## 【0010】

本発明の作用機構は明確ではないが、前記一般式(I)で表される化合物は、 $\circ$ 位に比較的分子量の大きいバルキーな置換基を有するものであり、このようなフェノール性水酸基の $\circ$ 位にバルキーな置換基を有する化合物では、立体的な効果により水酸基がマスクされる。このため、この(c)化合物を添加することで、フェノール化合物の疎水性の向上、フェノール性水酸基の立体的なマスキングが可能となるとともに、併用される(a)アルカリ可溶性樹脂と相互作用を形成する時にアルカリ可溶性樹脂に存在する水酸基をもマスクすることになり、未露光部分のアルカリ浸透性が抑制され、感材の耐キズ性が向上するものと推定される。

一方、(c)化合物は、バルキーな基を有していても、化合物としては低分子量体であるため、露光でインヒビションが解除されやすく、容易に加熱部における溶解性が向上し、現像ラチチュードを拡大することができる。また、低分子量体であるため(a)アルカリ可溶性樹脂との相互作用網が強固になり、相互作用の経時変動が抑制されるため保存安定性が向上すると考えられる。

## 【0011】

なお、本発明において「ヒートモード対応」とは、ヒートモード露光による記録が可能であることを意味する。本発明におけるヒートモード露光の定義について詳述する。Hans-Joachim Timpe, IS&Ts NIP 15:1999 International Conference on Digital Printing Technologies. P. 209に記載されているように、感光体材料において光吸収物質（例えば色素）を光励起させ、化学的或いは物理的変化を経て、画像を形成するその光吸収物質の光励起から化学的或いは物理的変化までのプロセスには大きく分けて二つのモードが存在することが知られている。1つは光励起された光吸収物質が感光材料中の他の反応物質と何らかの光化学的相互作用（例えば、エネルギー移動、電子移動）をす

ることで失活し、その結果として活性化した反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるフォトンモードであり、もう1つは光励起された光吸收物質が熱を発生し失活し、その熱を利用して反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるヒートモードである。その他、物質が局所的に集まつた光のエネルギーにより爆発的に飛び散るアブレーションや1分子が多数の光子を一度に吸収する多光子吸収など特殊なモードもあるがここでは省略する。

## 【0012】

上述の各モードを利用した露光プロセスをフォトンモード露光及びヒートモード露光と呼ぶ。フォトンモード露光とヒートモード露光の技術的な違いは目的とする反応のエネルギー量に対し露光する数個の光子のエネルギー量を加算して使用できるかどうかである。例えばn個の光子を用いて、ある反応を起こすことを考える。フォトンモード露光では光化学的相互作用を利用しているため、量子のエネルギー及び運動量保存則の要請により1光子のエネルギーを足し併せて使用することができない。つまり、何らかの反応を起こすためには「1光子のエネルギー量 $\geq$ 反応のエネルギー量」の関係が必要である。一方、ヒートモード露光では光励起後に熱を発生し、光エネルギーを熱に変換し利用するためエネルギー量の足し併せが可能となる。そのため、「n個の光子のエネルギー量 $\geq$ 反応のエネルギー量」の関係があれが十分となる。但し、このエネルギー量加算には熱拡散による制約を受ける。即ち、今注目している露光部分（反応点）から熱拡散により熱が逃げるまでに次の光励起-失活過程が起り熱が発生すれば、熱は確実に蓄積加算し、その部分の温度上昇につながる。しかし、次の熱の発生が遅い場合には熱が逃げて蓄積されない。つまり、ヒートモード露光では同じ全露光エネルギー量であっても高エネルギー量の光を短い時間照射した場合と低エネルギー量の光を長い時間照射した場合とでは結果が異なり、短時間の方が熱の蓄積に有利になる。

## 【0013】

無論、フォトンモード露光では後続反応種の拡散の影響で似た様な現象が起こる場合もあるが基本的には、このようなことは起こらない。

即ち、感光材料の特性として見た場合、フォトンモードでは露光パワー密度( $w/cm^2$ ) (=単位時間当たりのエネルギー密度)に対し感光材料の固有感度(画像形成に必要な反応のためのエネルギー量)は一定となるが、ヒートモードでは露光パワー密度に対し感光材料の固有感度が上昇することになる。従って、実際に画像記録材料として実用上、必要な生産性を維持できる程度の露光時間を固定すると、各モードを比較した場合、フォトンモード露光では通常は約 $0.1mJ/cm^2$ 程度の高感度化が達成できるもののどんな少ない露光量でも反応が起こるため、未露光部での低露光カブリの問題が生じ易い。これに対し、ヒートモード露光ではある一定以上の露光量でないと反応が起こらず、また感光材料の熱安定性との関係から通常は $50mJ/cm^2$ 程度が必要となるが、低露光カブリの問題が回避される。

そして、事実上ヒートモード露光では感光材料の版面での露光パワー密度が $5000w/cm^2$ 以上が必要であり、好ましくは $10000w/cm^2$ 以上が必要となる。但し、ここでは詳しく述べなかったが $5.0 \times 10^5 w/cm^2$ 以上の高パワー密度レーザーを利用するとアブレーションが起り、光源を汚す等の問題から好ましくない。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

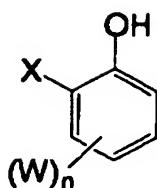
本発明のポジ型画像形成材料は、特定の構造を有するフェノール化合物を含有することを特徴とする。まず、特徴的な成分であるフェノール化合物から説明する。

##### [ (c) 一般式 (I) で表される部分構造を有するフェノール類]

本発明に用いられる特定フェノール化合物は下記一般式 (I) で表される部分構造を分子内に有する。

#### 【0015】

【化4】



【0016】

式中、Xは炭素原子数2以上の1価の末端基、又は、 $-CY^1Y^2-$ 、または、 $-CHY^1-$ の連結基を表し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ は炭素原子数1以上の1価の末端基を表す。Wは1価の末端基を表し、nは1以上3以下の整数を表す。

【0017】

この特定フェノール化合物が○位にバルキーな置換基を有することを特徴とする。このバルキーな置換基とは、具体的には、3級若しくは4級の炭素を有しているか、あるいはそれ以外でも、炭素原子数3以上を有するの置換基を指す。但し、ヒドロキシベンジル基は上記の条件を満たすものの、新たにフェノール性水酸基が生じてしまい、前記した水酸基をマスクする効果が得られないため、本発明における嵩高い置換基から除くものとする。

前記式(I)中、Xが炭素原子数2以上の1価の末端基を表す場合は、好ましいXとしては、炭素原子数3以上15以下の有機基が挙げられる。

このような有機基の具体例としては、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基の他、アリールオキシ基、アルキルチオ基等の如く炭化水素基が導入されたオキシ基、カルボニル基、チオ基、シリル基、アミノ基、スルホニル基、アゾ基等が挙げられ、さらに、N、O、S、Se、Te原子を含むヘテロ環化合物等も好ましく挙げられる。これらの有機基は、さらに置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、メチル基、エチル基などのアルキル基、フェニル基、トルイル基等のアリール基、水酸基、メトキシ基、シロキシ基等のオキシ基、チオ基、ケトン、アミド、エステルなどのカルボニル基、アミノ基、シアノ基、塩素、臭素、フッ素等のハロゲン原子等が挙げられる。

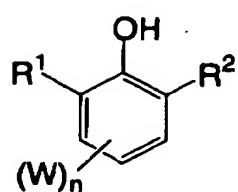
【0018】

本発明の(c)成分として好ましい特定フェノール化合物としては、下記一般

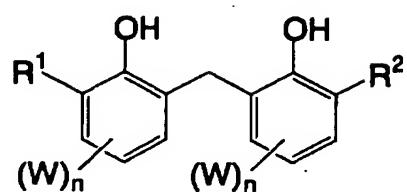
式(II)、一般式(III)、又は一般式(IV)で表されるフェノール化合物が好適である。

【0019】

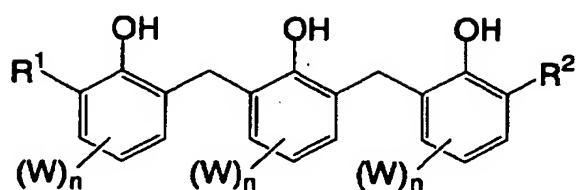
【化5】



一般式 (II)



一般式 (III)



一般式 (IV)

【0020】

前記一般式(II)乃至一般式(IV)で表される化合物において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は互いに同じでも異なってもよく水素原子又は1価の有機基を表す。

前記一般式(II)乃至一般式(IV)で表される化合物における好ましいR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の組合せとしては、以下の表1～表2に記載のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

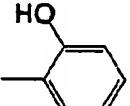
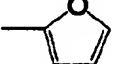
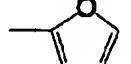
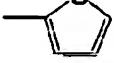
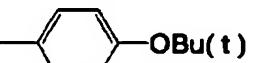
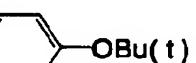
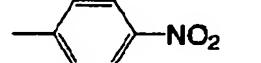
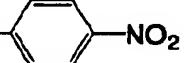
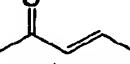
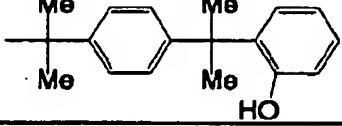
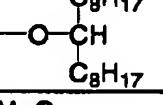
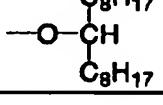
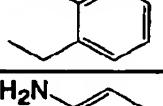
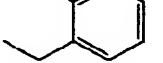
【0021】

【表1】

	$R^1$	$R^2$
B-1	-Pr(i)	-Pr(i)
B-2	-Bu(t)	-Bu(t)
B-3	-Hex(cyclo)	-Hex(cyclo)
B-4	-O-TBS* <sup>1</sup>	-O-TBS* <sup>1</sup>
B-5	-O-Bu(t)	-O-Bu(t)
B-6	-TMS* <sup>2</sup>	-H
B-7	-COC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-COC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
B-8		-H
B-9	-Vinyl	-Vinyl
B-10	-allyl	-allyl
B-11	-Hex(cyclo)	-Hex(cyclo)
B-12	-CO <sub>2</sub> Et	-CO <sub>2</sub> Et
B-13	-NHCOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-NHCOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
B-14	-N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	-N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
B-15	-SC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-SC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
B-16	-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	-H
B-17	-OH	-Et
B-18	-H	-O-Bu(t)
B-19	-OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
B-20	-CHMe <sub>2</sub>	-H
B-21		
B-22		
B-23	-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	-C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>

【0022】

【表2】

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
B-24		-H
B-25	-O-Ts* <sup>3</sup>	-O-Ts* <sup>3</sup>
B-26	-OCO <sub>2</sub> -Bu(t)	-OCO <sub>2</sub> -Bu(t)
B-27		
B-28		
B-29		
B-30		
B-31		
B-32		
B-33		-H
B-34		
B-35		-H
B-36		-H
B-37		-H

【0023】

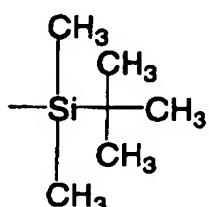
なお、前記表1及び表2において、\*1 : -TBSはtert-ブチルジメチルシリル基を表し、\*2 : -TMSはトリメチルシリル基を表し、\*3 : -Tsはト

シル基を表す。それぞれの構造は以下の通りである。

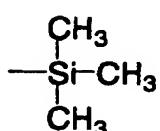
【0024】

【化6】

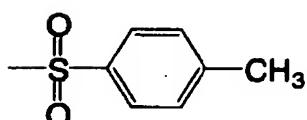
\*1 tert-ブチルジメチルシリル



\*2 トリメチルシリル



\*3 トシリル



【0025】

前記一般式(I)において、Xが $-\text{CY}^1\text{Y}^2-$ 、または、 $-\text{CHY}^1-$ の連結基を表す場合において、 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ が炭素原子数1以上の1価の有機基を表すとき、1価の有機基としては炭素原子数1以上15以下の有機基であることが好ましい。

この場合の好ましい有機基としては、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基の他、アリールオキシ基、アルキルチオ基等の如く炭化水素基が導入されたオキシ基、カルボニル基、チオ基、シリル基、アミノ基、スルホニル基、アゾ基等が挙げられ、さらに、N、O、S、Se、Te原子を含むヘテロ環

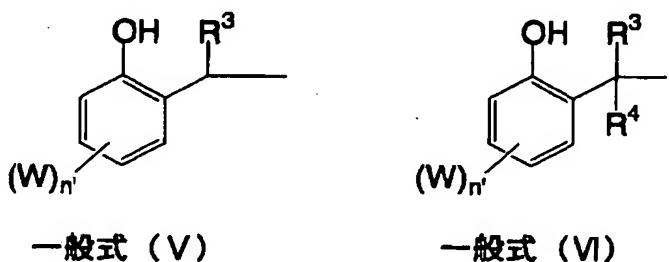
化合物等も好ましく挙げられる。これらの有機基は、さらに置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、メチル基、エチル基などのアルキル基、フェニル基、トルイル基等のアリール基、水酸基、メトキシ基、シロキシ基等のオキシ基、チオ基、ケトン、アミド、エステルなどのカルボニル基、アミノ基、シアノ基、塩素、臭素、フッ素等のハロゲン原子等が挙げられる。

## 【0026】

本発明の一般式(I)で表される部分構造が $-CY^1Y^2-$ 、または、 $-CHY^1-$ の連結基を表す場合の好ましい部分構造としては、下記一般式(V)又は一般式(VI)で表されるものが挙げられる。

## 【0027】

## 【化7】



## 【0028】

一般式(V)又は一般式(VI)において、n'は1から4以上の整数を表す。  
 $R^3$ 、 $R^4$ としては、互いに独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基の他、アリールオキシ基、アルキルチオ基等の如く炭化水素基が導入されたオキシ基、カルボニル基、チオ基、シリル基、アミノ基、スルホニル基、アゾ基等が挙げられ、さらに、N、O、S、Se、Te原子を含むヘテロ環化合物等も好ましく挙げられる。但し、 $R^3$ 、 $R^4$ の双方が水素原子であることはない。

これらの有機基は、さらに置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、メチル基、エチル基などのアルキル基、フェニル基、トルイル基等のアリール基、水酸基、メトキシ基、シロキシ基等のオキシ基、チオ基、ケトン、アミド、エステルなどのカルボニル基、アミノ基、シアノ基、塩素、臭素、フッ素等

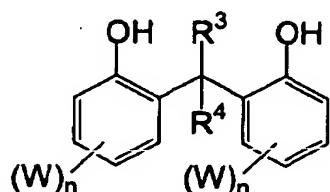
のハロゲン原子等が挙げられる。

## 【0029】

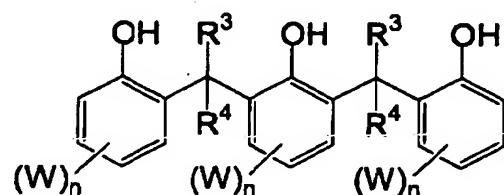
このような部分構造を有する特定フェノール化合物として、下記一般式(VII)または一般式(VIII)で表されるフェノール化合物が好ましく挙げられる。

## 【0030】

## 【化8】



一般式 (VII)



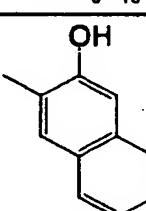
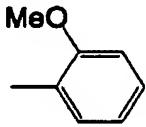
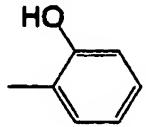
一般式 (VIII)

## 【0031】

一般式(VII)または一般式(VIII)で表されるフェノール化合物における好ましいR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>の組合せとしては、以下の表3に記載のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0032】

【表3】

	$R^3$	$R^4$
C-1	-Me	-Me
C-2	-Ph	-H
C-3	-Hex(cyclo)	-H
C-4	-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	-H
C-5	-O-Bu(t)	-O-Bu(t)
C-6	-TMS*2	-H
C-7	-COCH <sub>2</sub> H <sub>13</sub>	-H
C-8		-H
C-9	-CF <sub>3</sub>	-CF <sub>3</sub>
C-10	-OH	-Me
C-11	-OH	-OEt
C-12	-CHMe <sub>2</sub>	-H
C-13		-H
C-14	-H	-O-Bu(t)
C-15	-O-Ts*3	-H
C-16	-OCO <sub>2</sub> -Bu(t)	-H
C-17		-H

【0033】

前記一般式(I)において、Xが-C Y<sup>1</sup>Y<sup>2</sup>-の連結基を表す場合において、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>が連結基を通して結合しているとき、炭素原子数2以上の有機基からなることが好ましい。

炭素原子数2以上の有機基としては、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基の他、アリールオキシ基、アルキルチオ基等の如く炭化水素基が

導入されたオキシ基、カルボニル基、チオ基、シリル基、アミノ基、スルホニル基、アゾ基等が挙げられ、さらに、N、O、S、Se、Te原子を含むヘテロ環化合物等も好ましく挙げられる。

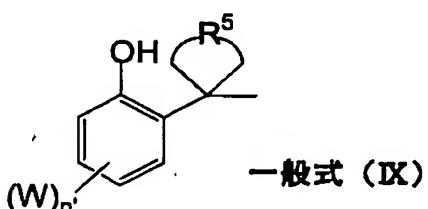
これらの有機基は、さらに置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、メチル基、エチル基などのアルキル基、フェニル基、トルイル基等のアリール基、水酸基、メトキシ基、シロキシ基等のオキシ基、チオ基、ケトン、アミド、エステルなどのカルボニル基、アミノ基、シアノ基、塩素、臭素、フッ素等のハロゲン原子等が挙げられる。

## 【0034】

この場合の好ましい部分構造としては、一般式(IX)で表される部分構造を有するフェノール類が挙げられる。

## 【0035】

## 【化9】

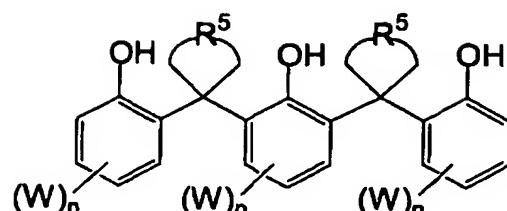
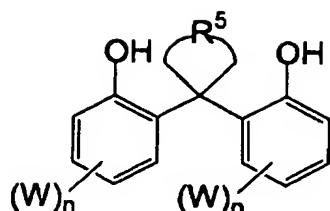


## 【0036】

前記一般式(IX)において、n'は1から4の整数を表す。このような部分構造を有する特定フェノール化合物として、下記一般式(X)、又は一般式(XI)で表されるフェノール類が挙げられる。

## 【0037】

## 【化10】



## 【0038】

前記一般式(X)、又は一般式(XI)におけるR<sup>5</sup>としては、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基の他、アリールオキシ基、アルキルチオ基等の如く炭化水素基が導入されたオキシ基、カルボニル基、チオ基、シリル基、アミノ基、スルホニル基、アゾ基等が挙げられ、さらに、N、O、S、Se、Te原子を含むヘテロ環化合物等の部分構造を有するものが挙げられ、具体的にはシクロアルキル、ラクトン、ラクタム、ラクトール、環状酸無水物、環状アセタール、環状エーテル、環状チオエーテル、環状スルホン酸、スピロピラン等が挙げられる。

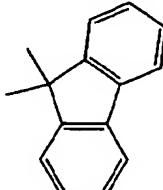
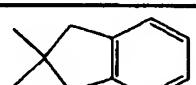
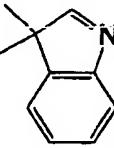
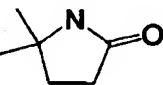
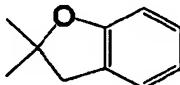
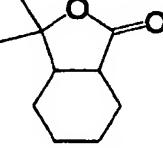
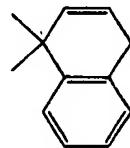
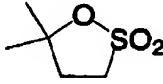
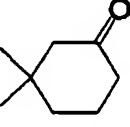
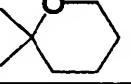
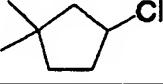
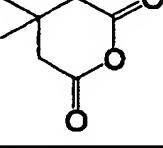
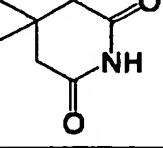
これらの有機基は、さらに置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、メチル基、エチル基などのアルキル基、フェニル基、トルイル基等のアリール基、水酸基、メトキシ基、シロキシ基等のオキシ基、チオ基、ケトン、アミド、エステルなどのカルボニル基、アミノ基、シアノ基、塩素、臭素、フッ素等のハロゲン原子等が挙げられる。

## 【0039】

一般式(X)または一般式(XI)で表されるフェノール化合物における好ましいR<sup>5</sup>としては、以下の表4に記載のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0040】

【表4】

	$R^5$		$R^5$
A-1		A-10	
A-2		A-11	
A-3		A-12	
A-4		A-13	
A-5		A-14	
A-6		A-15	
A-7		A-16	
A-8		A-17	
A-9		A-18	

【0041】

前記各一般式中における1価の末端基であるWとしては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基の他、アリールオ

キシ基、アルキルチオ基等の如く炭化水素基が導入されたオキシ基、カルボニル基、チオ基、シリル基、アミノ基、スルホニル基、アゾ基等が挙げられ、さらに、N、O、S、Se、Te原子を含むヘテロ環化合物等も好ましく挙げられる。

これらの有機基は、さらに置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、メチル基、エチル基などのアルキル基、フェニル基、トルイル基等のアリール基、水酸基、メトキシ基、シロキシ基等のオキシ基、チオ基、ケトン、アミド、エステルなどのカルボニル基、アミノ基、シアノ基、塩素、臭素、フッ素等のハロゲン原子等が挙げられる。

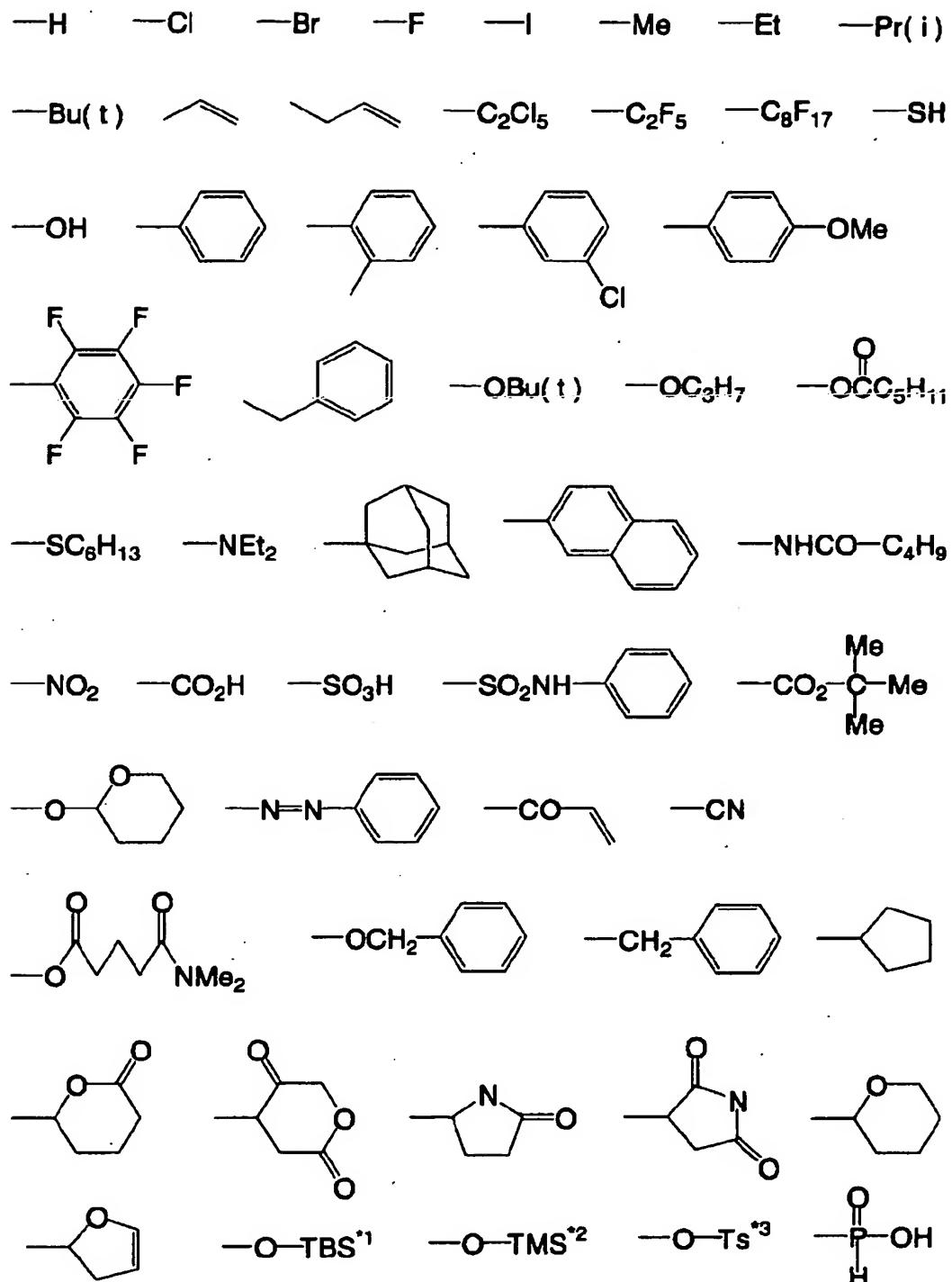
また、nが2以上の時、Wは同じでも互いに異なっていても良く、Wどうしが連結基を通して結合していても良い。

#### 【0042】

前記の各式中におけるWとしては、具体的には、以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0043】

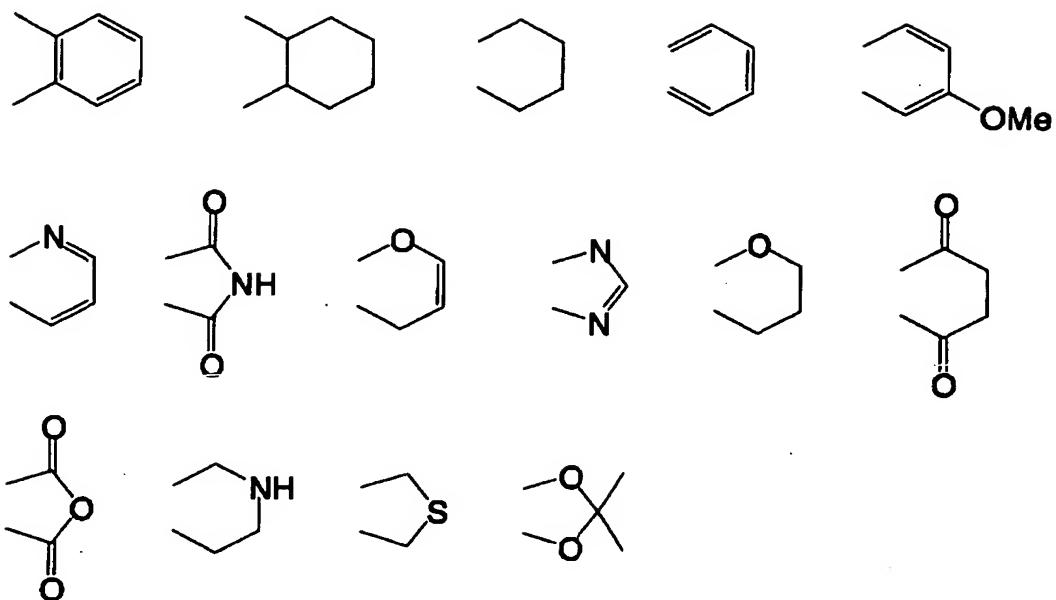
【化11】



【0044】

## 【化12】

Wが結合しているとき



## 【0045】

本発明に用いられる(c)一般式(I)で表される部分構造を有するフェノール化合物において、好ましい例として挙げた一般式(II)乃至一般式(XI)で表される化合物のうち、フェノール性水酸基の疎水性向上の観点から、一般式(VI I)、(VIII)、(X)及び(XI)で表される化合物がより好ましく、最も好ましくは一般式(VII)及び一般式(X)で表される化合物である。

## 【0046】

本発明に用いられる(c)一般式(I)で表される部分構造を有するフェノール化合物の分子量は1500以下であることが好ましく、200~1200の範囲であることがさらに好ましい。分子量が大きすぎると後述する(a)アルカリ可溶性樹脂との密な相互作用を形成することが困難となり、経時安定性が低下する懸念がある。

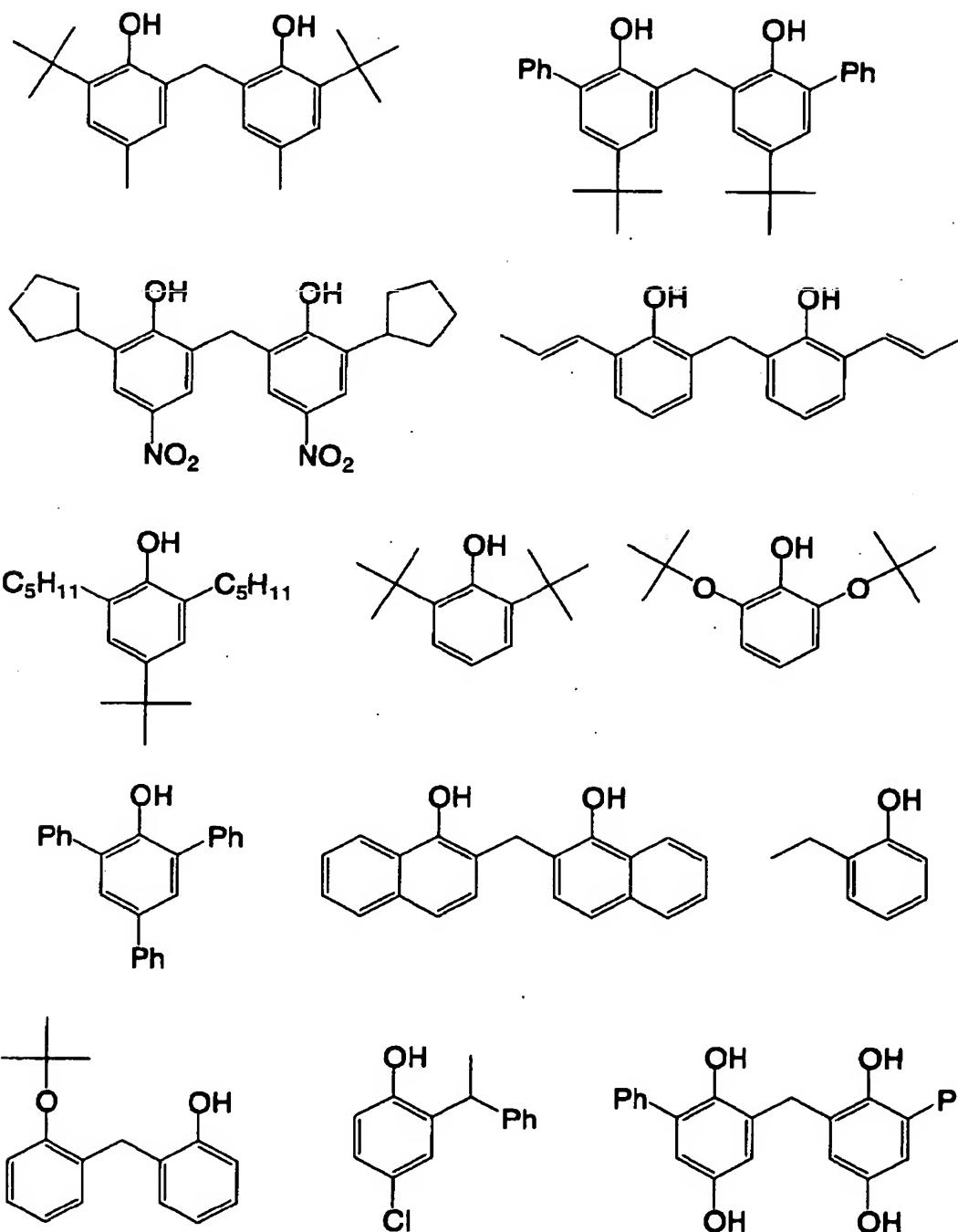
## 【0047】

以下に、o位にバルキーな置換基を有する、本発明の(c)特定フェノール化合物として好適に用い得る化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれに制限され

ない。

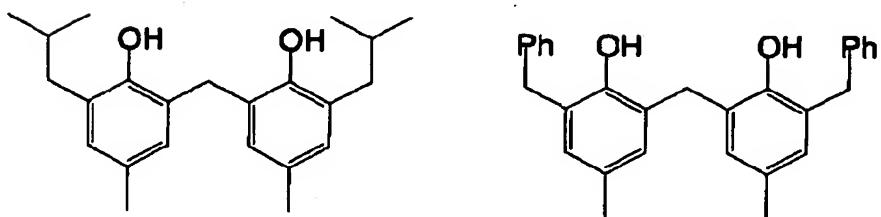
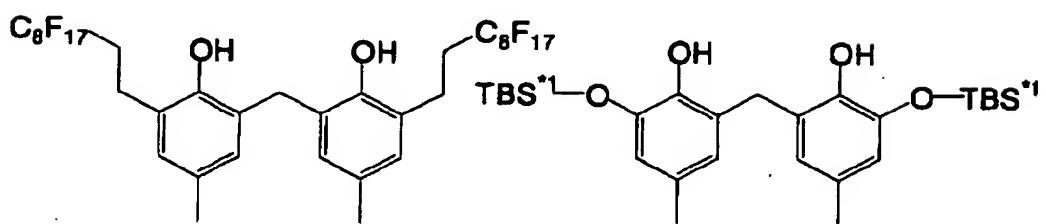
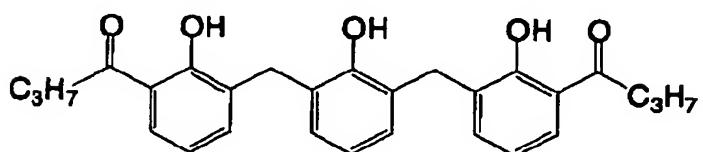
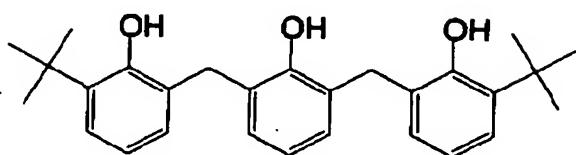
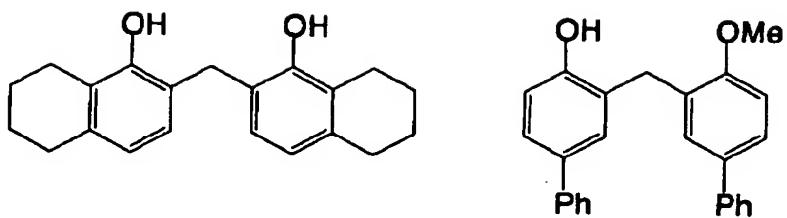
【0048】

【化13】



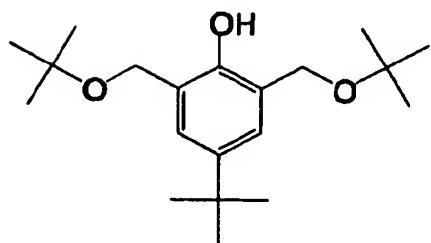
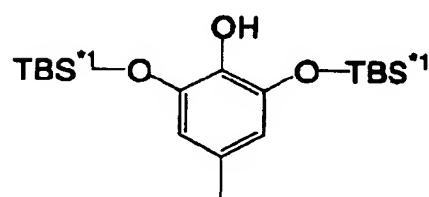
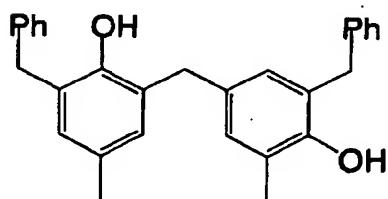
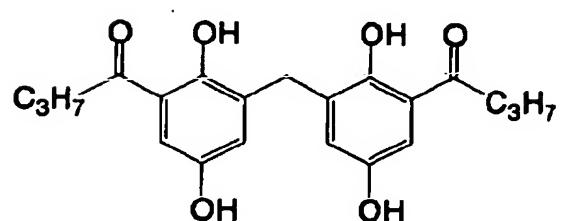
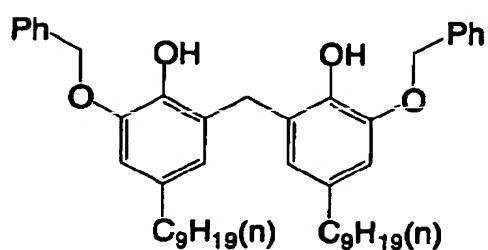
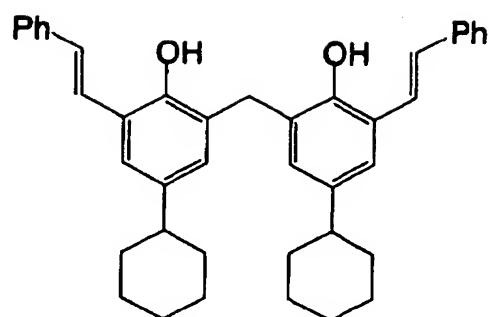
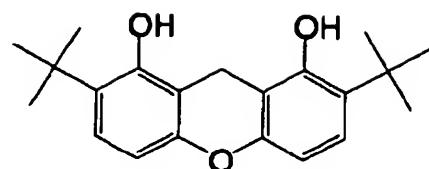
【0049】

【化 1 4】



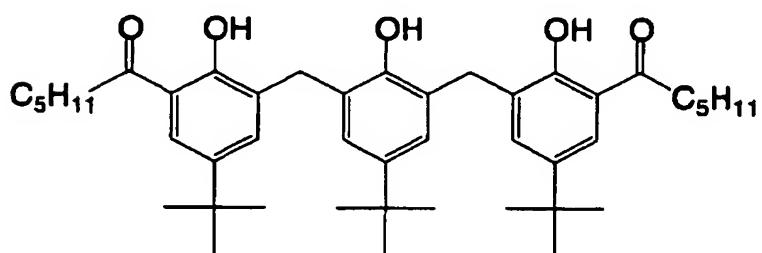
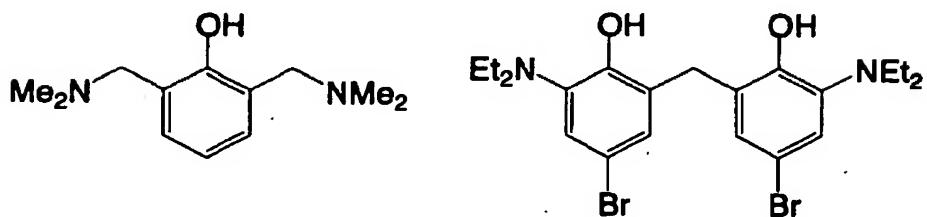
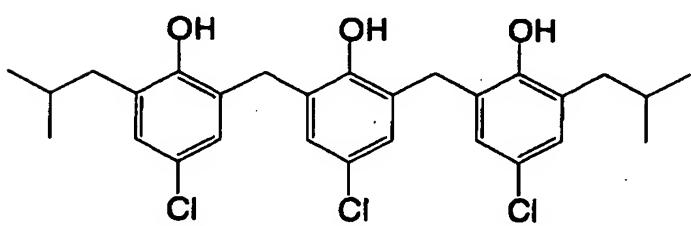
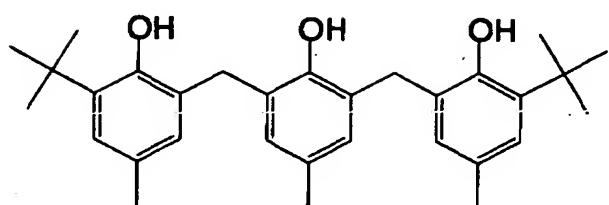
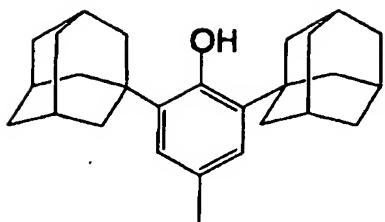
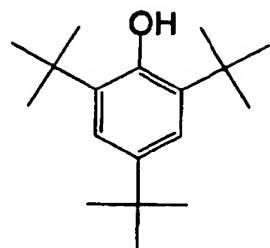
[0050]

【化15】



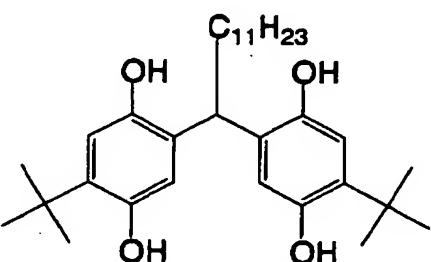
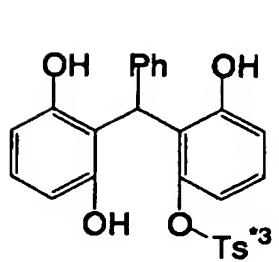
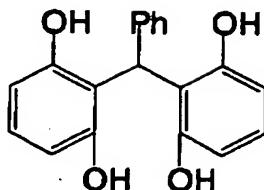
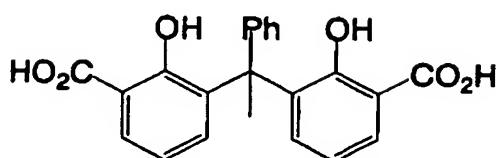
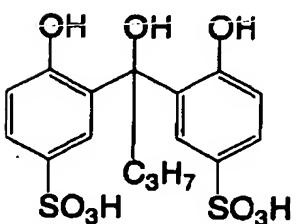
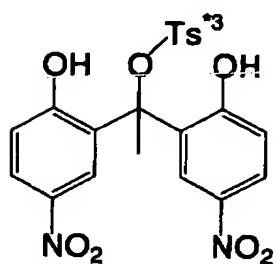
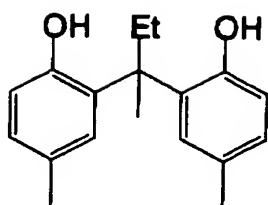
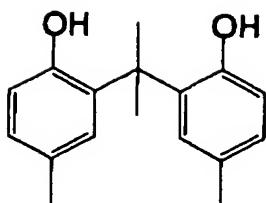
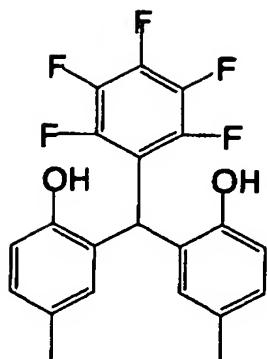
【0051】

【化16】



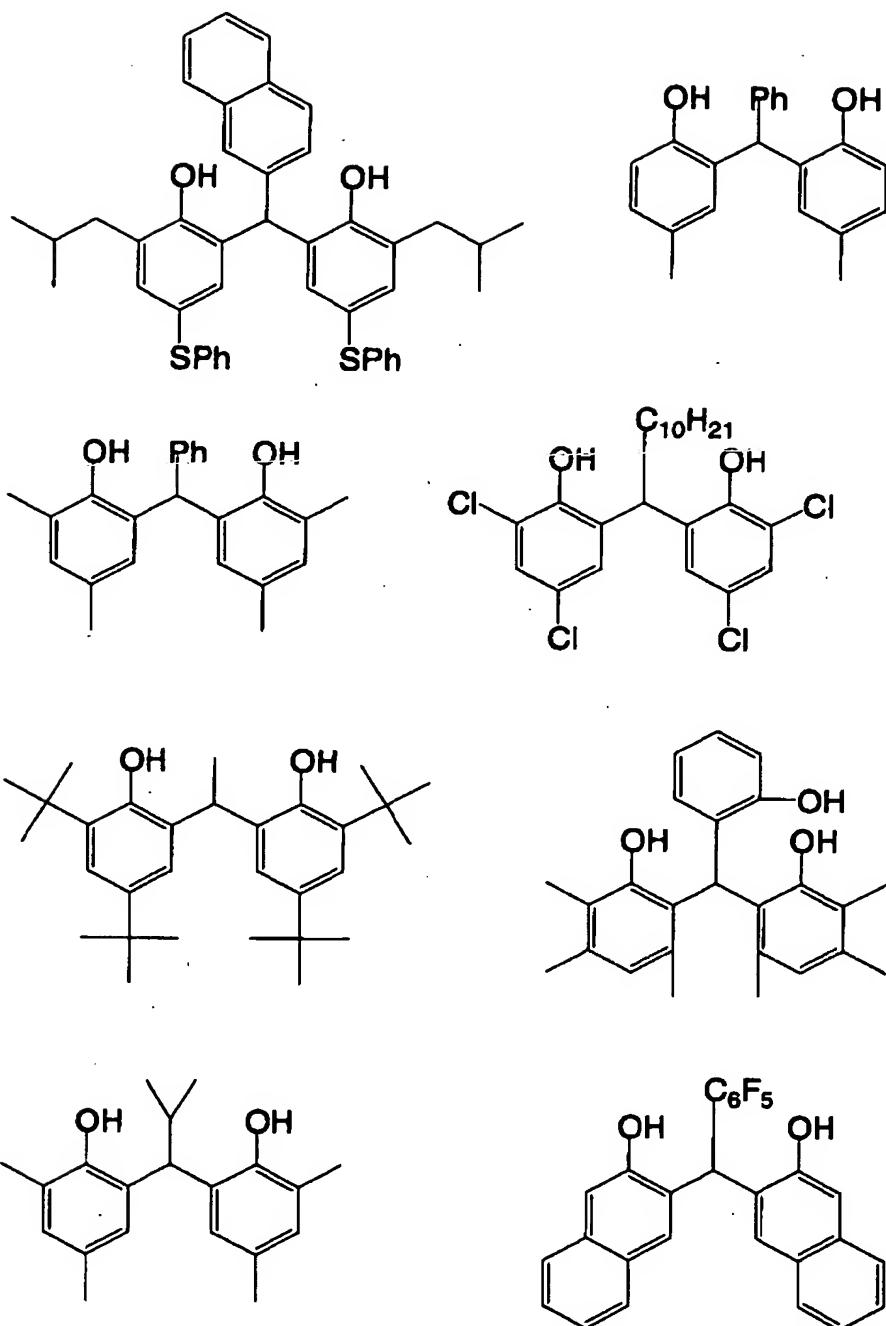
【0052】

【化17】



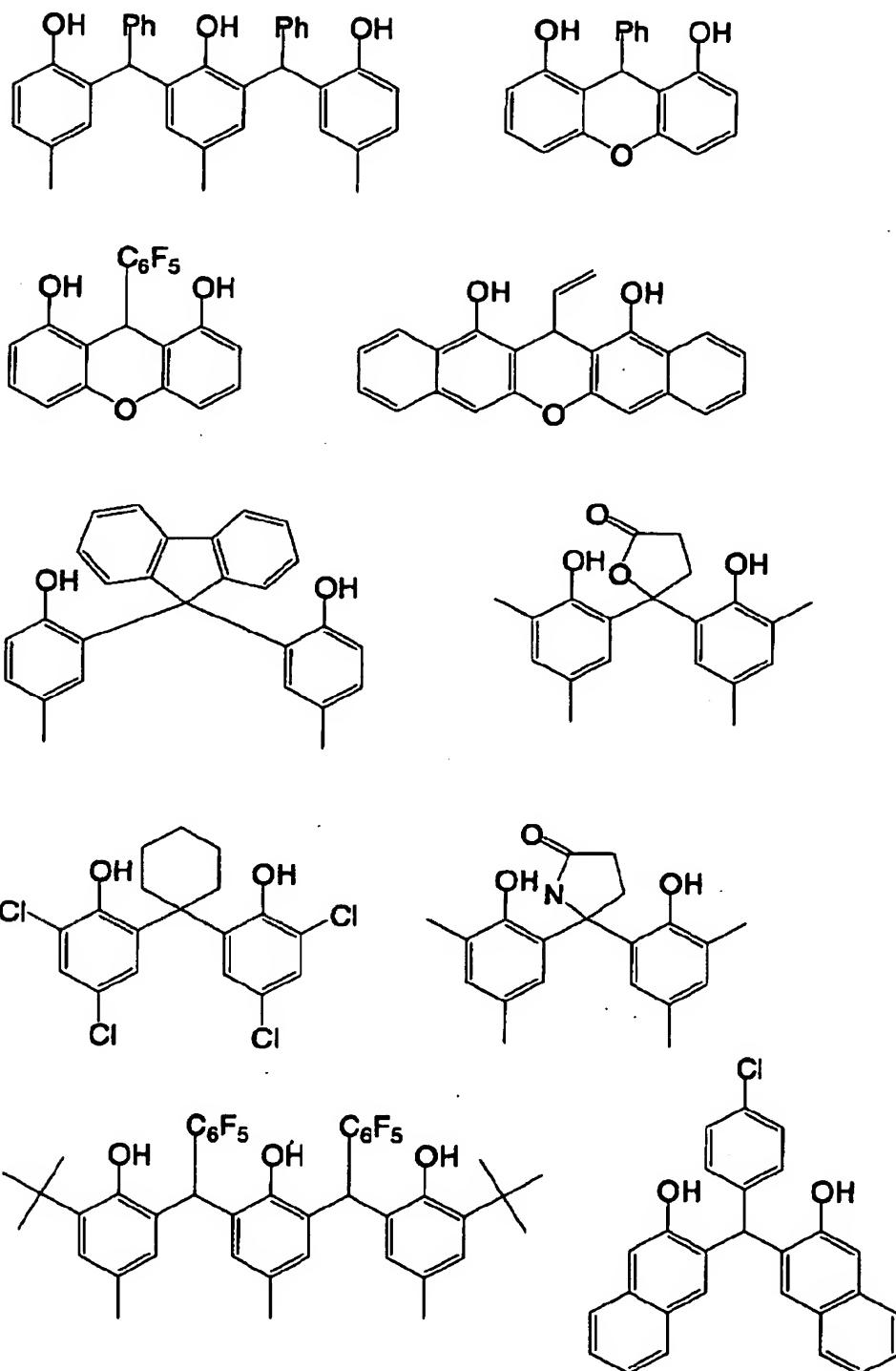
【0053】

【化18】



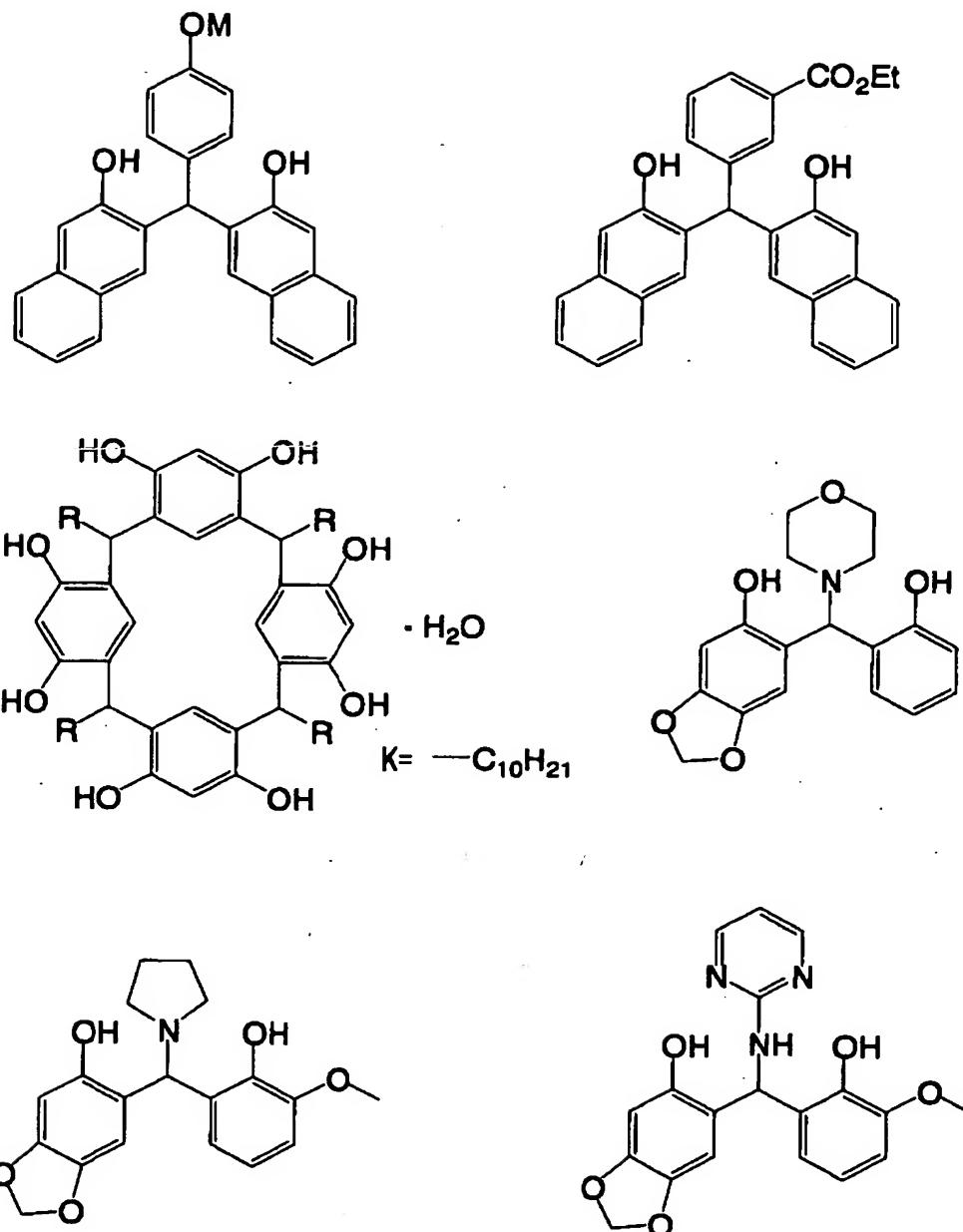
【0054】

【化19】



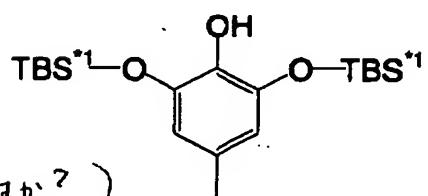
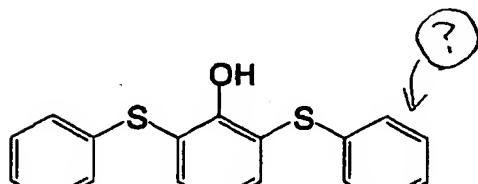
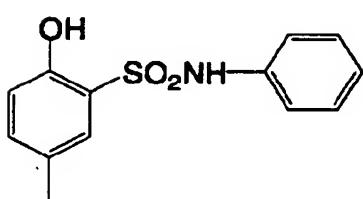
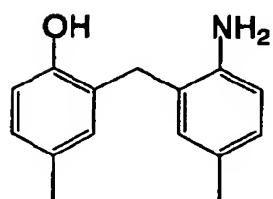
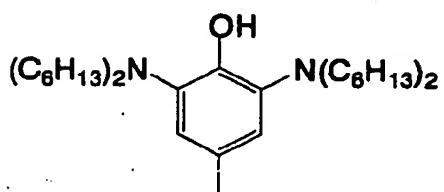
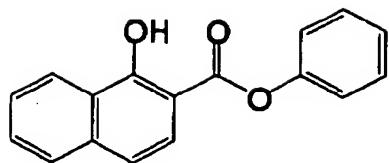
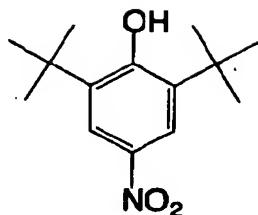
【0055】

【化20】

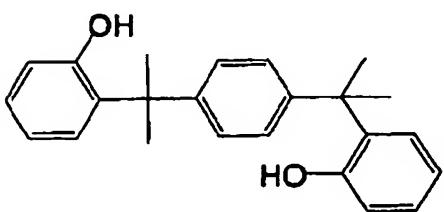
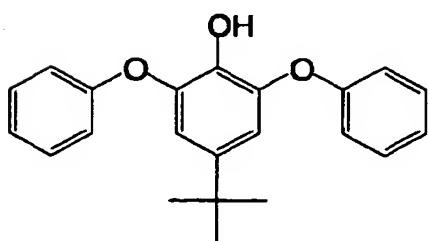


【0056】

【化 2 1】

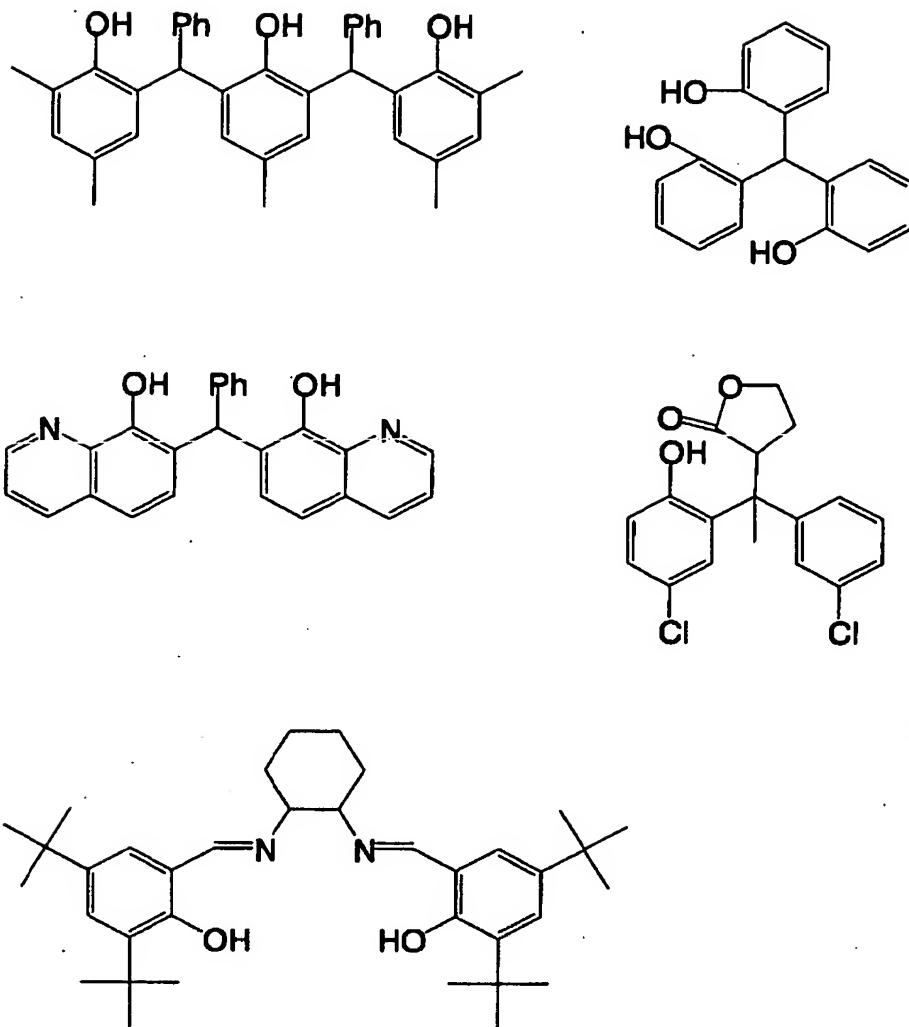


(正しいは、7層で間違いますか？)



[0057]

【化22】



【0058】

本発明に用いられる（c）特定フェノール化合物は、一般的なフェノール化合物を原料として、公知の、例えば、「実験化学講座28（第4版）」日本化学会編、丸善発行、P427～430、或いはAndre Knop, Lois A. Pilato著「フェノール樹脂」プラスチック・エージ発行、P18～90に記載の方法などにより、容易に合成できる。以下に、代表的な化合物の合成例を挙げる。

[合成例1：特定フェノール化合物（D-1）の合成]

p-クレゾール44.0g、ペンタフルオロベンズアルデヒド20.0gおよ

びp-トルエンスルホン酸一水和物0.5gの混合物を140℃に加熱し、4時間攪拌した。反応後、揮発成分を減圧留去し、残留分をメタノール100mlに溶解し、水2000mlに注ぎ込んだ。分離物をろ取、水洗、乾燥することにより、o位にバルキーな官能基を有する下記構造の特定フェノール化合物(D-1)32.2gを得た。

## 【0059】

## [合成例2：特定フェノール化合物(D-2)の合成]

2,4-キシレノール23.2g、シクロヘキシリカルボン酸10.7g、メタノール100.0gおよびp-トルエンスルホン酸一水和物0.5gの混合物を140℃に加熱し、4時間攪拌した。反応後、結晶成分をろ取し、メタノール洗浄、乾燥することにより、o位にバルキーな官能基を有する下記構造の特定フェノール化合物(D-2)11.4gを得た。

## 【0060】

## [合成例3：特定フェノール化合物(D-3)の合成]

4-(1-アダマンチル)フェノール25.5g、メタノール100ml、ペンタフルオロベンズズアルデヒド10.1g、トシリ酸1水和物232mgの混合物を5時間、加熱、還流した。反応後、揮発成分を減圧留去し、残留分をメタノール200mlに溶解し、水300.0mlに注ぎ込んだ。分離物をろ取、水洗、乾燥することにより、o位にバルキーな官能基を有する下記構造の特定フェノール化合物(D-3)15.2gを得た。

## 【0061】

## [合成例4：特定フェノール化合物(D-4)の合成]

メチレンビス(4-メチル)フェノール50gにジメチルアミン(35%水溶液)を1mol加え、室温下ホルマリンを1mol滴下する。反応後、有機層を酢酸エチルで抽出し、減圧留去後固化したものをメタノールで再結晶することにより、o位にバルキーな官能基を有する下記構造の特定フェノール化合物(D-4)42.0gを得た。

## 【0062】

## [合成例5：特定フェノール化合物(D-5)の合成]

2, 2' -メチレンビス(4-メチル)フェノール50g、イソプロピルアルコール50.0g及び硫酸2.0gの混合物を75℃に加熱し、8時間攪拌した。反応後、揮発成分を減圧留去し、残留分をメタノール250mlに溶解し、水4000mlに注ぎ込んだ。分離物をろ取、水洗、乾燥することにより、○位にバルキーな官能基を有する下記構造の特定フェノール化合物(D-5)を39.0g得た。

## 【0063】

## 〔合成例6：特定フェノール化合物(D-6)の合成〕

メチレントリス(4-クロロ)フェノール50g、ベンゼン100.0g及び硫酸2.0gの混合物にイソブチレン40.0gを加え、50℃に加熱し、7時間攪拌した。反応後、揮発成分を減圧留去し、残留分をメタノール250mlに溶解し、水4000mlに注ぎ込んだ。分離物をろ取、水洗、乾燥することにより、○位にバルキーな官能基を有する下記構造の特定フェノール化合物(D-6)を62.5g得た。

## 【0064】

## 〔合成例7：特定フェノール化合物(D-7)の合成〕

2, 4-ジメチロールフェノール50g、トルエン100.0g及びイミダゾール44.1gの混合物にtert-ブチルジメチルシリルクロリド(TBSCl)100.0gを加え、室温下5時間攪拌した。反応後、揮発成分を減圧留去し分離物を再結晶、乾燥することにより、○位にバルキーな官能基を有する下記構造の特定フェノール化合物(D-7)を110.2g得た。

## 【0065】

## 〔合成例8：特定フェノール化合物(D-8)の合成〕

2, 4-キシレノール50.0g、スクシニック酸無水物21.0g、メタノール100.0gおよびp-トルエンスルホン酸一水和物2.0gの混合物を140℃に加熱し、4時間攪拌した。反応後、結晶成分をろ取し、メタノール洗浄、乾燥することにより、○位にバルキーな官能基を有する下記構造の特定フェノール化合物(D-8)62.0gを得た。

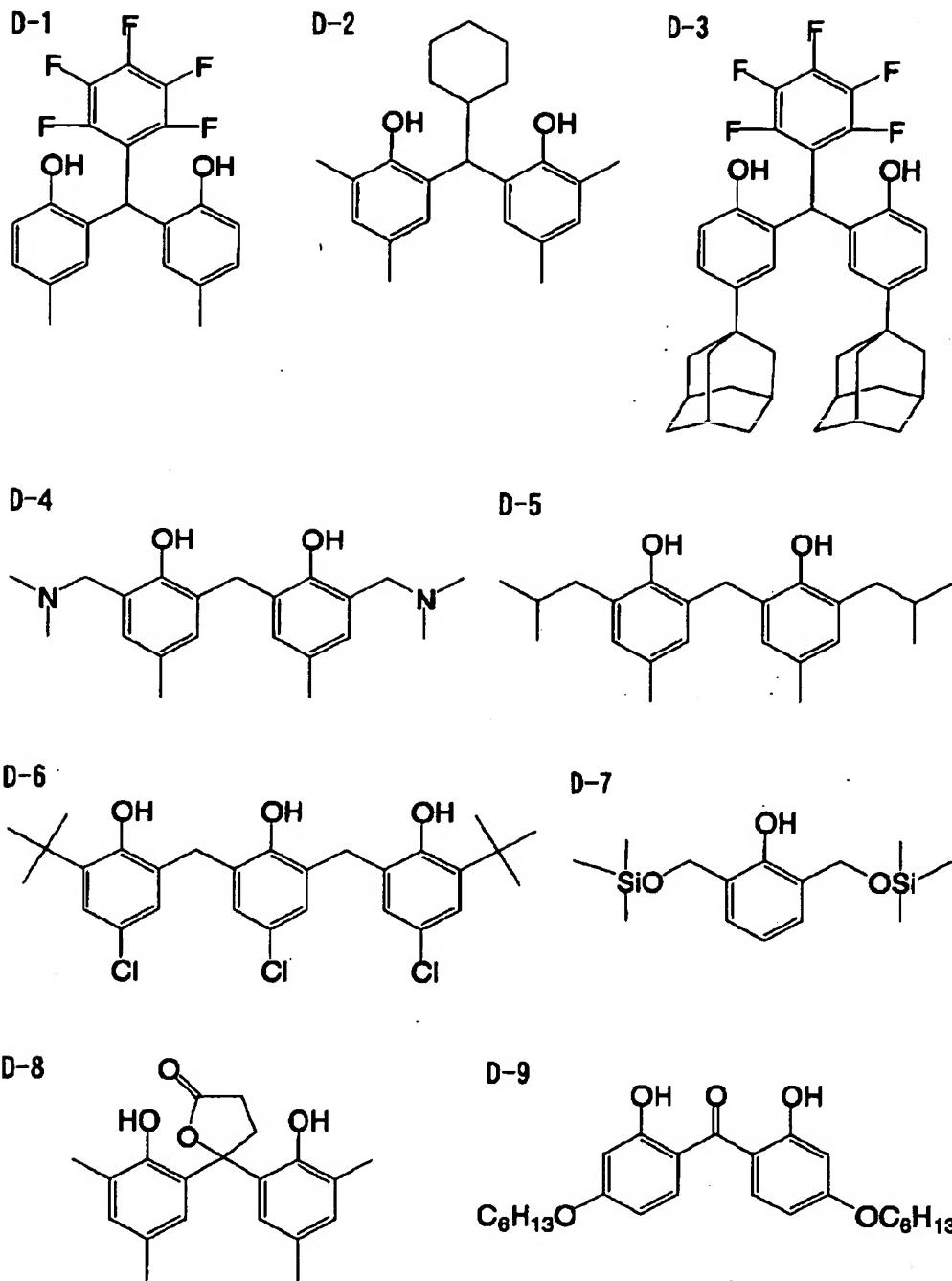
## 【0066】

## [合成例9：特定フェノール化合物（D-9）の合成]

2, 2', 4, 4' -テトラヒドロキシベンゾフェノン40.0 g、炭酸カリウム54.0 g、2-ブタノン250.0 gの混合物にp-トルエンスルホン酸ヘキシル92.0 gを加え、95℃に加熱し、5時間攪拌した。反応後、希塩酸で中和し、メタノール500mlを加え、結晶成分をろ取し、アセトニトリルで再結晶することにより、o位にバルキーな官能基を有する下記構造の特定フェノール化合物（D-9）15.0 gを得た。

【0067】

## 【化23】



## 【0068】

前記（c）特定フェノール化合物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組合せて使用してもよい。

本発明のポジ型画像形成材料の全固形分に対する（c）特定フェノール化合物

の好ましい含有量は、0.1～50重量%の範囲であり、好ましくは、1.0～30重量%の範囲である。添加量が少なすぎると本発明の効果を得難く、多すぎても特に効果の向上は認められず、かえって、アルカリ可溶性が促進され、未露光部における画像形成性や膜強度が低下する傾向にある。

## 【0069】

本発明の画像記録材料は、赤外線露光或いはサーマルヘッドなどにより加熱することで、アルカリ水溶液に対する可溶性が増大する材料であり、これを平版印刷版原版の記録層に用いることで、アルカリ水溶液の現像処理により、ポジ型画像が形成される。以下に、本発明の画像形成材料を平版印刷版原版の記録層として用いた場合を例に挙げて説明する。本発明に係る記録層は、アルカリ現像性が加熱により向上し、照射（露光）部が非画像部領域となるポジ型の記録層である

## 【0070】

ポジ型の記録層としては、公知の酸触媒分解系、o-キノンジアジド化合物含有系、相互作用解除系（感熱ポジ）記録層等が挙げられる。これらは光照射や加熱により発生する酸や熱エネルギーそのものにより、層を形成していた高分子化合物の結合が解除されるなどの働きにより水やアルカリ水に可溶となり、現像により除去されて非画像部を形成するものである。

## 【0071】

本発明の画像形成材料は、所謂、相互作用解除系（感熱ポジ）の画像形成材料に属するものであり、以下で述べる（a）アルカリ可溶性樹脂、（b）光熱変換剤、前記（c）特定フェノール化合物、及び、所望に応じて併用される種々の添加剤を含む。これらの材料は全てを含む記録層として単層構造で形成してもよく、重層構造を有する記録層を形成していてもよい。

## 【0072】

[（a）水に不溶であり、且つ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物]

ポジ型の記録層に使用できる（a）アルカリ可溶性樹脂としては、高分子中の主鎖および／または側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体またはこれらの混合物を包含する。

中でも、下記（1）～（6）に挙げる酸性基を高分子の主鎖および／または側鎖中に有するものが、アルカリ性現像液に対する溶解性の点、溶解抑制能発現の点で好ましい。

## 【0073】

- (1) フェノール基 ( $-Ar-OH$ )
- (2) スルホンアミド基 ( $-SO_2-NH-R$ )
- (3) 置換スルホンアミド系酸基 (以下、「活性イミド基」という。)  
[ $-SO_2-NHCOR$ 、 $-SO_2-NHSO_2R$ 、 $-CONHSO_2R$ ]
- (4) カルボン酸基 ( $-CO_2H$ )
- (5) スルホン酸基 ( $-SO_3H$ )
- (6) リン酸基 ( $-OP(OH)_2$ )

## 【0074】

上記（1）～（6）中、 $Ar$ は置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、 $R$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

## 【0075】

上記（1）～（6）より選ばれる酸性基を有するアルカリ水可溶性高分子の中でも、（1）フェノール基、（2）スルホンアミド基および（3）活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子が好ましく、特に、（1）フェノール基または（2）スルホンアミド基を有するアルカリ水可溶性高分子が、アルカリ性現像液に対する溶解性、現像ラチチュード、膜強度を十分に確保する点から最も好ましい。

## 【0076】

上記（1）～（6）より選ばれる酸性基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

（1）フェノール基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、 $m$ -クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、 $p$ -クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、 $m$ -／ $p$ -混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、フェノールとクレゾール（ $m$ -、 $p$ -、または $m$ -／ $p$ -混合のいずれでもよい）とホルムアルデヒドとの縮重合

体等のノボラック樹脂、およびピロガロールとアセトンとの縮重合体を挙げることができる。さらに、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を挙げることもできる。或いは、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を用いることもできる。

## 【0077】

フェノール基を有する化合物としては、フェノール基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、またはヒドロキシスチレン等が挙げられる。

## 【0078】

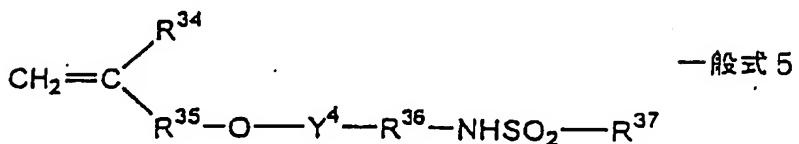
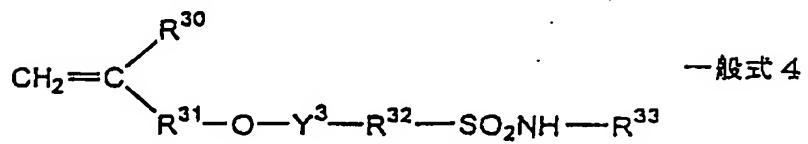
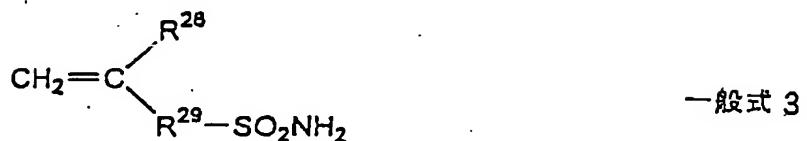
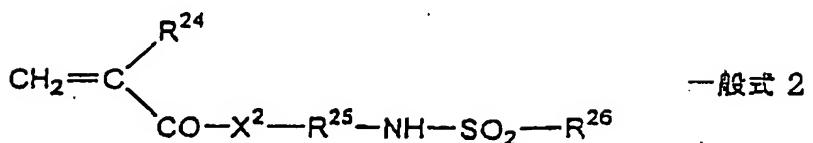
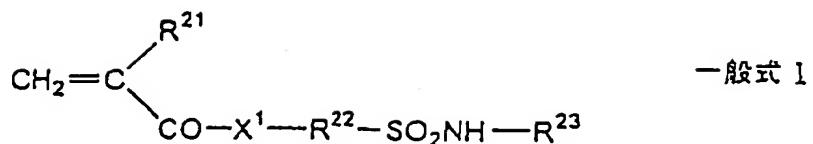
アルカリ水可溶性高分子の重量平均分子量は、 $5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^4$  で、数平均分子量が  $2.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4$  のものが、画像形成性の点で好ましい。また、これらの高分子を単独で用いるのみならず、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。組み合わせる場合には、米国特許第4123279号明細書に記載されているような、t-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体や、オクチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、本発明者らが先に提出した特開2000-241972号公報に記載の芳香環上に電子吸引性基を有するフェノール構造を有するアルカリ水可溶性高分子などを併用してもよい。

## 【0079】

(2) スルホンアミド基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、スルホンアミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、窒素原子に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物が挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基、またはビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホニル基または置換スルホニルイミノ基と、を分子内に有する低分子化合物が好ましく、例えば、下記一般式1～一般式5で表される化合物が挙げられる。

## 【0080】

## 【化24】



## 【0081】

[式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ は、それぞれ独立に $-\text{O}-$ または $-\text{NR}^{27}-$ を表す。 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{24}$ は、それぞれ独立に水素原子または $-\text{CH}_3$ を表す。 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{32}$ 及び $\text{R}^{36}$ は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基またはアラルキレン基を表す。 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{27}$ 及び $\text{R}^{33}$ は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。また、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{37}$ は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{30}$ 及び $\text{R}^{34}$ は、それぞれ独立に水素原子または $-\text{CH}_3$ を表す。 $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{35}$ は、それぞれ独立に単結合、または置換基を有していてもよい炭素数1～12

のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基またはアラルキレン基を表す。Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>は、それぞれ独立に単結合、または-CO-を表す。】

## 【0082】

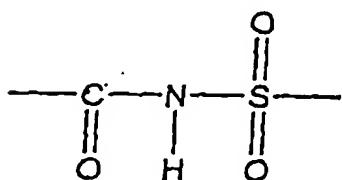
一般式1～5で表される化合物のうち、本発明のポジ型平版印刷用材料では、特に、m-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

## 【0083】

(3) 活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、活性イミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、下記構造式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物を挙げることができる。

## 【0084】

## 【化25】



## 【0085】

具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

## 【0086】

(4) カルボン酸基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、カルボン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

(5) スルホン酸基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、スルホン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由

来する最小構成単位を主要構成単位とする重合体を挙げることができる。

(6) リン酸基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、リン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

#### 【0087】

ポジ型記録層に用いるアルカリ水可溶性高分子を構成する、前記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有する最小構成単位は、特に1種類のみである必要はなく、同一の酸性基を有する最小構成単位を2種以上、または異なる酸性基を有する最小構成単位を2種以上共重合させたものを用いることもできる。

#### 【0088】

前記共重合体は、共重合させる(1)～(6)より選ばれる酸性基を有する化合物が共重合体中に10モル%以上含まれているものが好ましく、20モル%以上含まれているものがより好ましい。10モル%未満であると、現像ラチチュードを十分に向上させることができない傾向がある。

#### 【0089】

本発明の画像形成材料の全固形分中、(a)アルカリ可溶性樹脂は、10～99重量%含有することが好ましく、25～90重量%の範囲であることがより好ましい。含有量が10重量%未満であると被膜強度が低下する可能性がでてくる。また、含有量が多くすると感度、画像形成性が低下する傾向がある。

#### 【0090】

##### [(c) 光熱変換剤]

本発明の画像記録材料は、ヒートモード露光、代表的には、赤外線を発するレーザにより記録を行なうことができる材料であり、上記成分の他、光熱変換剤を含有することが必要である。

本発明の画像記録材料にこの光熱変換剤を併用することで、赤外線露光により、アルカリ水溶液に対する可溶性が変化する画像形成材料が得られ、これを平版印刷版原版の記録層に用いることで、赤外線レーザ露光後のアルカリ水溶液の現像処理により、露光部の現像性が向上し、露光部が非画像部領域となるポジ型の画像が形成される。



本発明において使用される光熱変換剤は、所定の波長の光を吸収し、吸収した光を熱に変換する光熱変換機能を有するものであれば特に制限はないが、一般的には、書き込みに使用される赤外線レーザの波長、即ち、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する染料又は顔料が挙げられる。

#### 【0091】

本発明に用い得る赤外線吸収染料としては、市販の染料および文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチニン染料、シアニン染料、ジイモニウム染料、アミニウム染料などの染料が挙げられる。

#### 【0092】

好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチニン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクアリリウム色素、英國特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

#### 【0093】

また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4,327,169号）記載のトリメチチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素

、米国特許第4, 283, 475号に記載のペンタメチントリオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

## 【0094】

また、染料として好ましい別の例として米国特許第4, 756, 993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げができる。

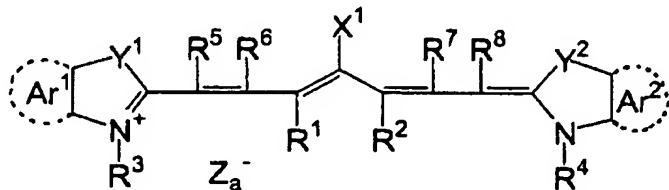
## 【0095】

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、フタロシアニン染料、オキソノール染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、チオピリリウム染料、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、下記一般式(1)～一般式(5)で示される染料が光熱変換効率に優れるため好ましく、特に下記一般式(1)で示されるシアニン色素は、本発明の重合性組成中で使用した場合に、高い重合活性を与え、且つ、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

## 【0096】

## 【化26】

## 一般式(1)

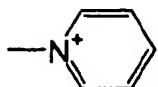


## 【0097】

一般式(I)中、 $X^1$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 $X^2-L^1$ または以下に示す基を表す。ここで、 $X^2$ は酸素原子または、硫黄原子を示し、 $L^1$ は、炭素原子数1～12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。

## 【0098】

## 【化27】



## 【0099】

$R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、 $R^1$ および $R^2$ は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、 $R^1$ と $R^2$ とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

## 【0100】

$A_r^1$ 、 $A_r^2$ は、それぞれ同じでも異なっていても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。 $Y^1$ 、 $Y^2$ は、それぞれ同じでも異なっていても良く、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ同じでも異なっていても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は、それぞれ同じでも異なっていても良く、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 $Za^-$ は、対アニオンを示す。ただし、 $R^1$ ～ $R^8$ のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、 $Za^-$ は必要ない。好ましい $Za^-$ は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

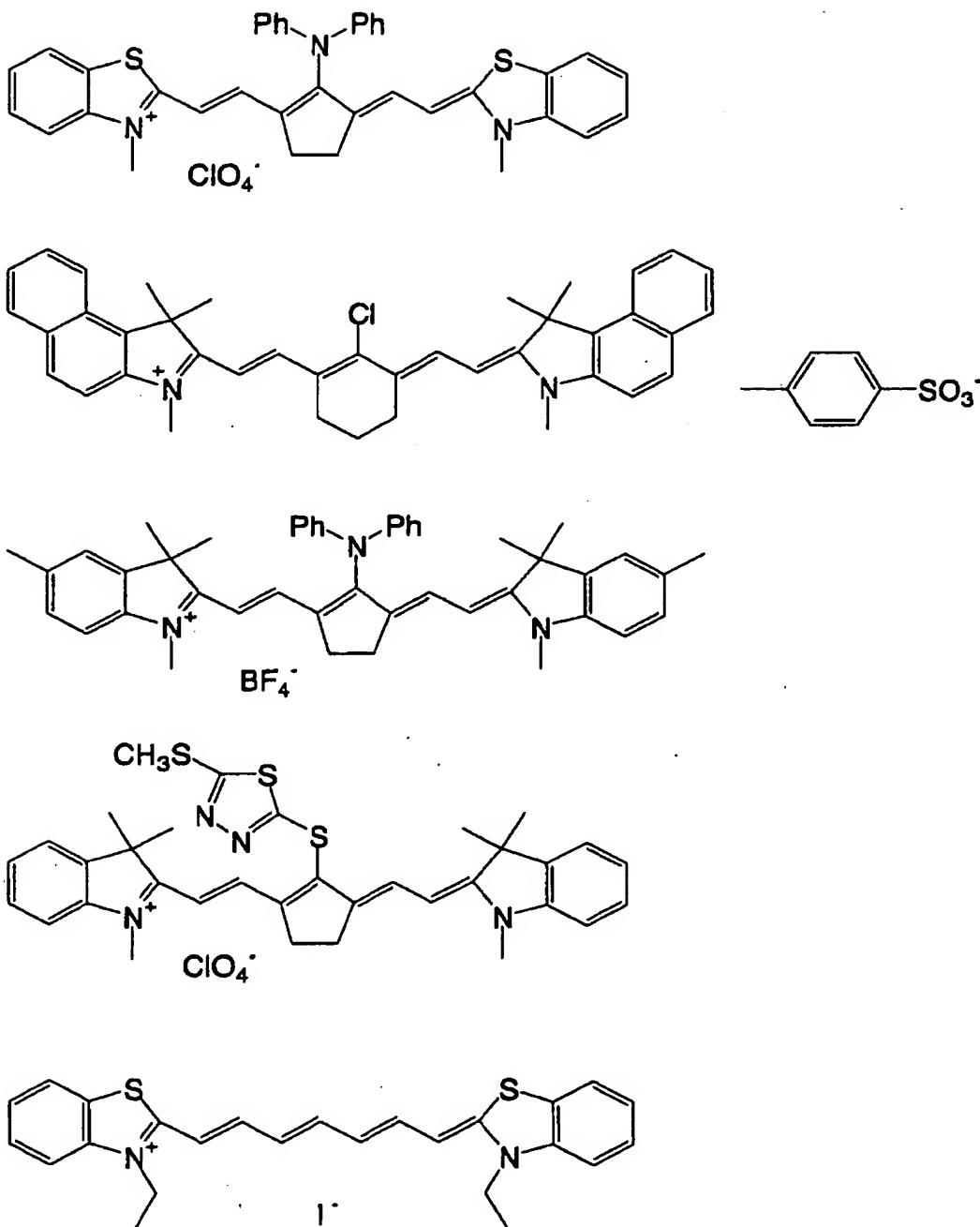
## 【0101】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(1)で示されるシアニン

色素の具体例としては、以下に例示するものの他、特願平11-310623号  
明細書の段落番号 [0017] ~ [0019]、特願2000-224031号  
明細書の段落番号 [0012] ~ [0038]、特願2000-211147号  
明細書の段落番号 [0012] ~ [0023] に記載されたものを挙げることが  
できる。

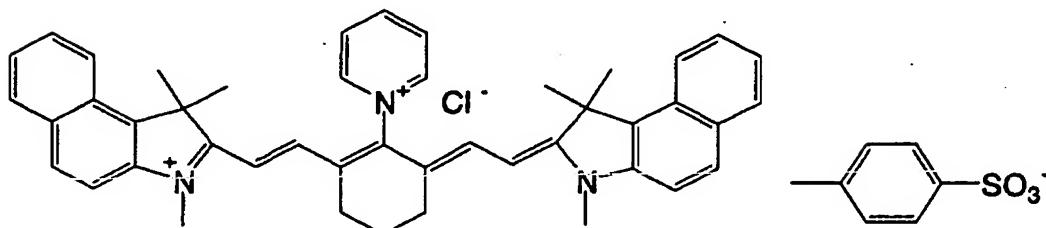
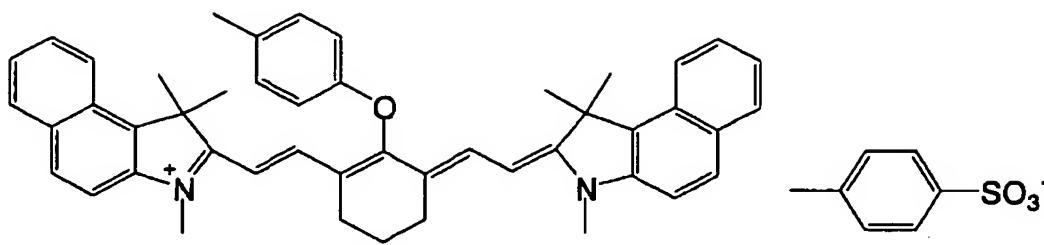
【0102】

【化28】



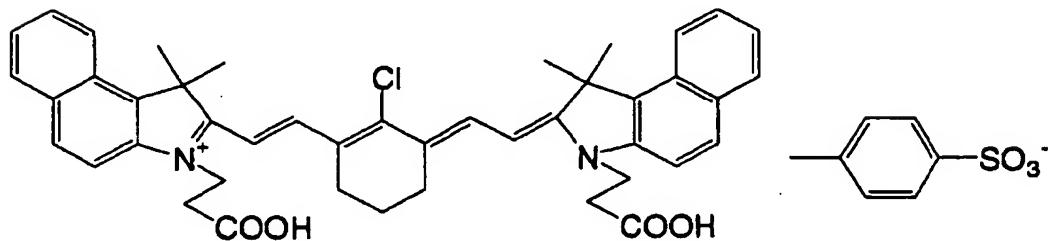
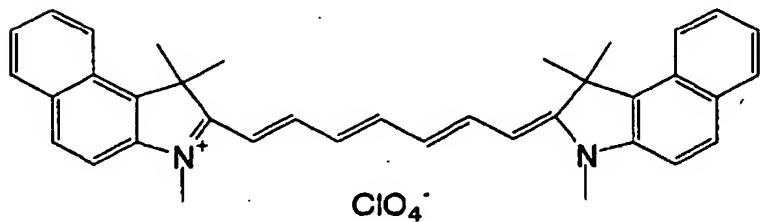
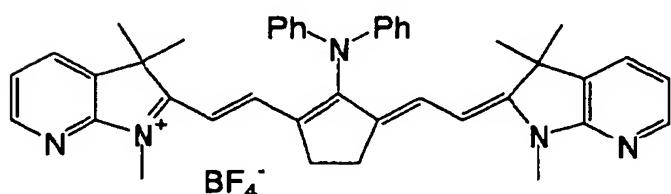
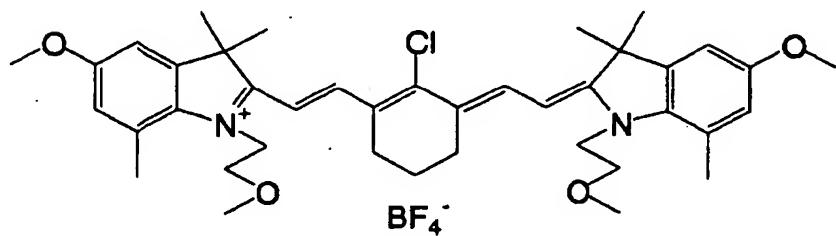
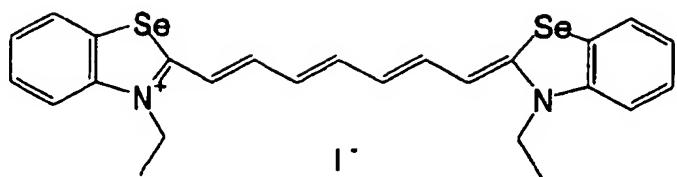
【0103】

【化29】



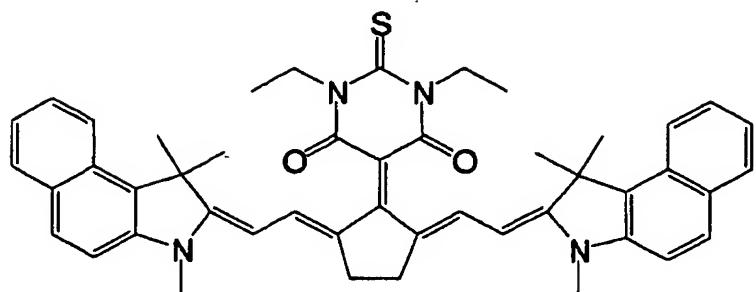
【0104】

【化30】



【0105】

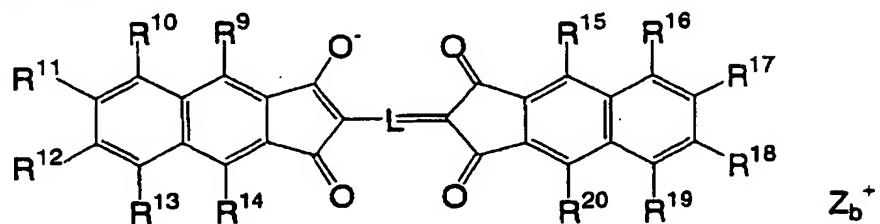
【化31】



【0106】

【化32】

一般式(2)



【0107】

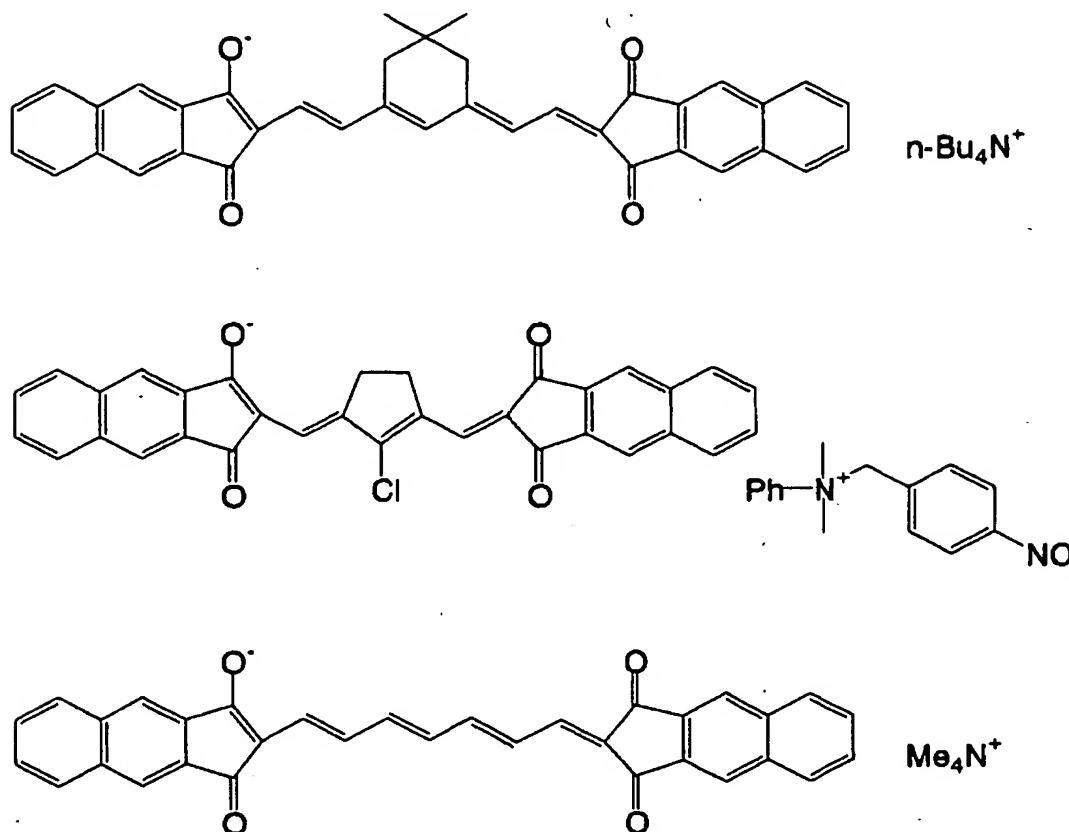
前記一般式(2)中、Lは共役炭素原子数7以上のメチン鎖を表し、該メチン鎖は置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環構造を形成していてよい。Z<sub>b</sub><sup>+</sup>は対カチオンを示す。好ましい対カチオンとしては、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ピリジニウム、アルカリ金属カチオン(Ni<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>)などが挙げられる。R<sup>9</sup>～R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>～R<sup>20</sup>は互いに独立に水素原子又はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基から選択される置換基、或いは、これらを2つ若しくは3つ組合せた置換基を表し、互いに結合して環構造を形成していてよい。ここで、前記一般式(2)中、Lが共役炭素原子数7のメチン鎖を表すもの、及び、R<sup>9</sup>～R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>～R<sup>20</sup>がすべて水素原子を表すものが入手の容易性と効果の観点から好ましい。

【0108】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(2)で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0109】

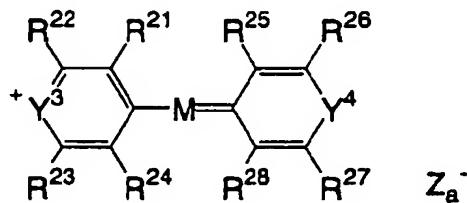
【化33】



【0110】

【化34】

一般式(3)



【0111】

前記一般式(3)中、 $Y^3$ 及び $Y^4$ は、それぞれ、酸素原子、硫黄原子、セレン

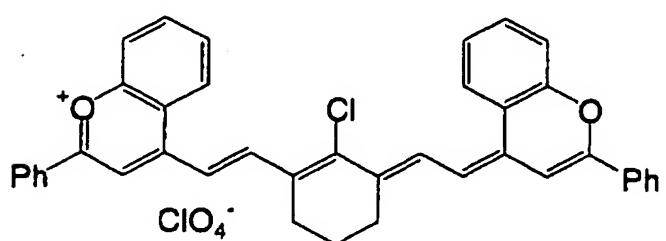
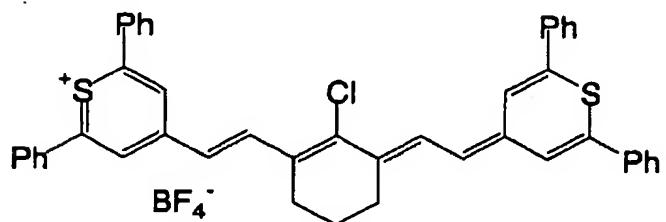
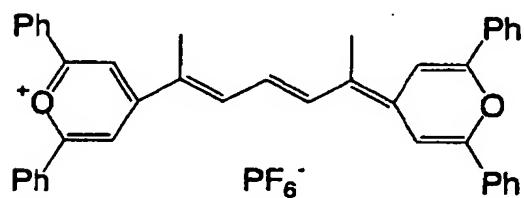
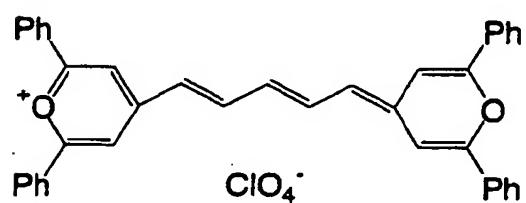
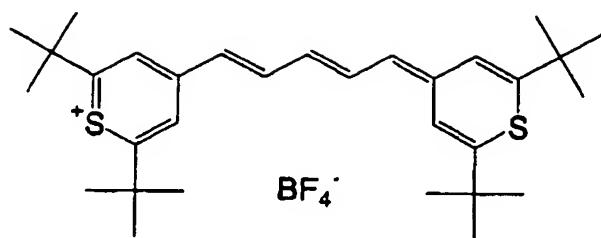
原子、又はテルル原子を表す。Mは、共役炭素数5以上のメチル鎖を表す。R<sup>21</sup>～R<sup>24</sup>及びR<sup>25</sup>～R<sup>28</sup>は、それぞれ同じであっても異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基を表す。また、式中Za<sup>-</sup>は対アニオンを表し、前記一般式(1)におけるZa<sup>-</sup>と同義である。

## 【0112】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(3)で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

## 【0113】

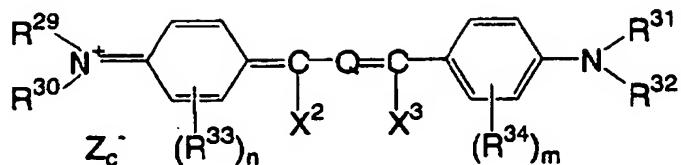
【化35】



【0114】

【化36】

一般式(4)



【0115】

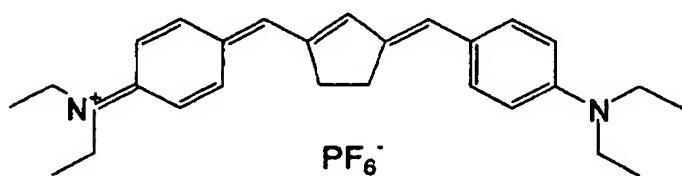
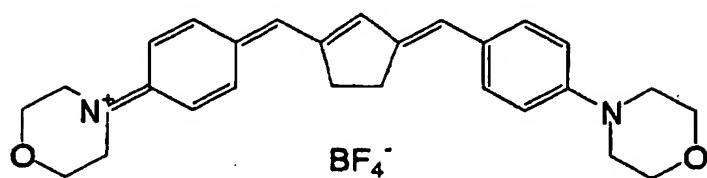
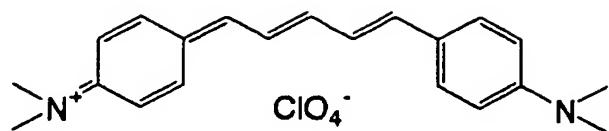
前記一般式(4)中、R<sup>29</sup>ないしR<sup>31</sup>は各々独立に、水素原子、アルキル基、またはアリール基を示す。R<sup>33</sup>およびR<sup>34</sup>は各々独立に、アルキル基、置換オキシ基、またはハロゲン原子を示す。nおよびmは各々独立に0ないし4の整数を示す。R<sup>29</sup>とR<sup>30</sup>、またはR<sup>31</sup>とR<sup>32</sup>はそれぞれ結合して環を形成してもよく、またR<sup>29</sup>および/またはR<sup>30</sup>はR<sup>33</sup>と、またR<sup>31</sup>および/またはR<sup>32</sup>はR<sup>34</sup>と結合して環を形成しても良く、さらに、R<sup>33</sup>或いはR<sup>34</sup>が複数存在する場合に、R<sup>33</sup>同士あるいはR<sup>34</sup>同士は互いに結合して環を形成してもよい。X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は各々独立に、水素原子、アルキル基、またはアリール基であり、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>の少なくとも一方は水素原子またはアルキル基を示す。Qは置換基を有していてもよいトリメチル基またはペンタメチル基であり、2価の有機基とともに環構造を形成してもよい。Zc<sup>-</sup>は対アニオンを示し、前記一般式(1)におけるZa<sup>-</sup>と同義である。

【0116】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(4)で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0117】

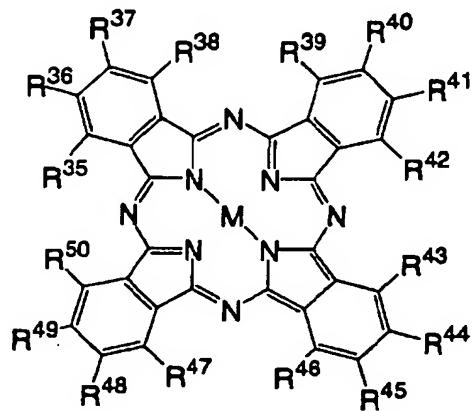
【化 3 7】



【0118】

【化 3 8】

### 一 課式 (5)



[0 1 1 9]

前記一般式(5)中、 $R^{35} \sim R^{50}$ はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい水

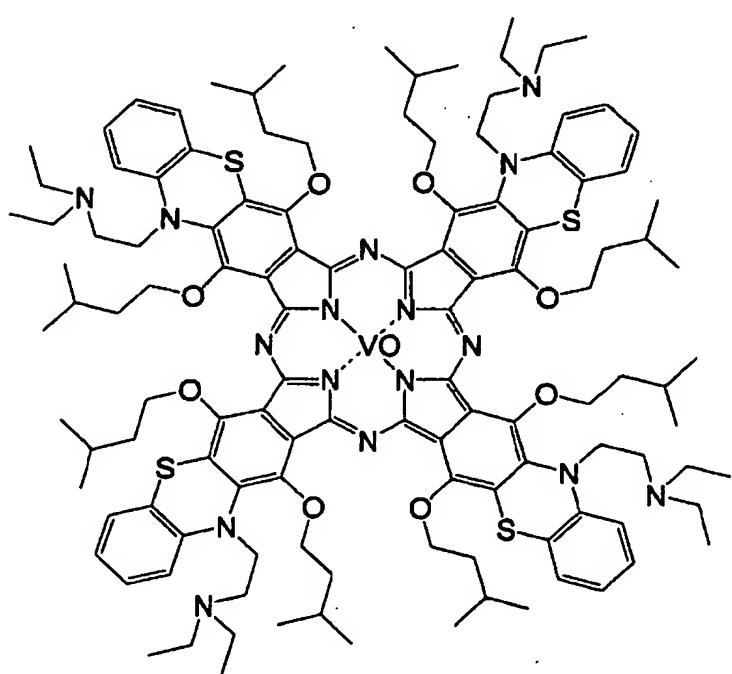
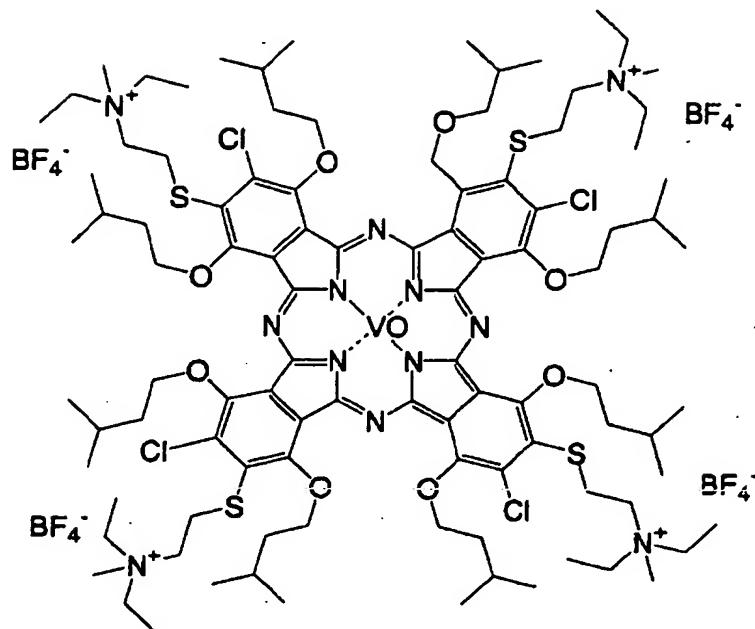
素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、水酸基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基、オニウム塩構造を示す。Mは2つの水素原子若しくは金属原子、ハロメタル基、オキシメタル基を示すが、そこに含まれる金属原子としては、周期律表のIA、IIA、IIIB、IVB族原子、第一、第二、第三周期の遷移金属、ランタノイド元素が挙げられ、中でも、銅、マグネシウム、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、バナジウムが好ましい。

## 【0120】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(5)で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

## 【0121】

【化39】



【0122】

本発明においては、これらの赤外線吸収染料は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用することもできるが、感度の観点から、一般式（1）で示される色素

と一般式(5)又は(6)で示されるヨードニウム塩又はスルホニウム塩の組合せが最も好ましい。

## 【0123】

本発明において光熱変換剤として使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーアイデックス(C.I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が挙げられる。

## 【0124】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

## 【0125】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

## 【0126】

顔料の粒径は $0.01\text{ }\mu\text{m}\sim10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の画像

感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\text{ }\mu\text{m}$ を越えると画像感光層の均一性の点で好ましくない。

## 【0127】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

## 【0128】

これらの光熱変換剤は、本発明の画像形成材料をヒートモードに対応させる目的で添加される。光熱変換剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けてそこに添加してもよい。添加量としては、画像形成材料全固形分に対し $0.01\sim20$ 重量%程度が好ましく、特に好ましくは $0.5\sim10$ 重量%の範囲である。光熱変換剤の添加量が $0.01$ 重量%未満であると感度が低下する傾向があり、また $20$ 重量%を超えると画像形成材料の保存安定性、記録層の膜性などに影響を与える虞があるため好ましくない。

## 【0129】

## 〔その他の成分〕

本発明の画像記録材料には、赤外線レーザや加熱により記録可能な公知の種々の画像記録材料の以下に述べるような添加剤を適宜選択して用いることができる。

本発明の画像形成材料に用い得る添加剤としては、例えば、他のオニウム塩、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物、多官能アミン化合物等が挙げられ、これらはアルカリ可溶性樹脂の現像液への溶解阻止機能を向上させる目的で添加される。

## 【0130】

前記オニウム塩としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げ

ることができる。オニウム塩は、画像形成材料を構成する全固形分に対して、1～50重量%添加するのが好ましく、5～30重量%添加するのがより好ましく、10～30重量%添加するのが特に好ましい。

### 【0131】

また、さらに、感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第4, 115, 128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ-△4-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 $\alpha$ -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3", 4"-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などが挙げられる。

上記の環状酸無水物、フェノール類および有機酸類の画像形成材料中に占める割合は、0.05～20重量%が好ましく、より好ましくは0.1～15重量%、特に好ましくは0.1～10重量%である。

### 【0132】

また、これら以外にも、エポキシ化合物、ビニルエーテル類、さらには本発明者らが先に提案した特開平11-160860号公報に記載のアルカリ溶解抑制作用を有する架橋性化合物等を目的に応じて適宜添加することができる。

### 【0133】

また、本発明における画像形成材料中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報

、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

## 【0134】

本発明における画像形成材料中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

更に本発明の画像形成材料中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリプチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリプチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタクリル酸のオリゴマーおよびポリマー等が用いられる。

## 【0135】

本発明の画像形成材料を含む記録層塗布液や、保護層等の所望の層の塗布液用成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより平版印刷版原版を製造することができる。

ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。

溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50重量%である。

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、赤外線レーザで記録可能な平版印刷版原版の記録層についていえば、一般的に0.5～5.0 g/m<sup>2</sup>が好ましい。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコ

ーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアーナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、記録層の皮膜特性は低下する。

## 【0136】

本発明の画像記録材料を用いた記録層塗布液中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全画像形成材料の0.01～1重量%さらに好ましくは0.05～0.5重量%である。

## 【0137】

本発明の画像形成材料を用いて平版印刷版原版を製造する場合には、この画像形成材料を含む記録層塗布液を支持体に塗布して記録層を形成すればよい。このときに使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物が用いられ、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレファレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が挙げられる。

## 【0138】

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難で

るので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm～0.6mm程度、好ましくは0.15mm～0.4mm、特に好ましくは0.2mm～0.3mmである。

## 【0139】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。

アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッティング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔥酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

## 【0140】

陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。

陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066

号、同第3, 181, 461号、第3, 280, 734号および第3, 902, 734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、または電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3, 276, 868号、同第4, 153, 461号、同第4, 689, 272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

#### 【0141】

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に本発明の画像形成材料を含む記録層を設けたものであるが、必要に応じてその間に下塗層を設けることができる。

下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンや $\beta$ -アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。また、特開平11-109641号公報に記載されているアルミナ層と相互作用する単位及び親水化処理層と相互作用する単位を含む高分子化合物なども好適に用いることができる。

#### 【0142】

上記のようにして作製された平版印刷版原版は、通常、画像様に、加熱、或いは、赤外露光された後、現像処理を施され、画像を形成する。画像形成には、サーマルヘッドなどを用いた直接的な加熱のほか、活性光線による像様露光が用いられる。

本発明の画像形成材料をヒートモード対応の材料として用いる場合には、波長

720～1200nmの赤外線を放射する固体レーザー、半導体レーザー等が好ましく用いられ、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源である固体レーザー、半導体レーザーが特に好ましい。

#### 【0143】

本発明においては、露光後すぐに現像処理を行ってもよいが、露光工程と現像工程の間に加熱処理（後加熱）を行ってもよい。加熱処理をする場合その条件は、40℃～200℃、好ましくは50～180℃、さらに好ましくは60～150℃の範囲内で、2秒～10分間、好ましくは5秒～5分間行なうことが好ましい。加熱方法としては、従来公知の種々の方法を用いることができる。例えば、パネルヒーター・セラミックヒーターにより記録材料と接触しつつ加熱する方法、及びランプや温風による非接触の加熱方法等が挙げられる。この加熱処理により、レーザ照射時、記録に必要なレーザエネルギーを減少させることができる。

#### 【0144】

本発明の平版印刷版原版の現像液および補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、第3リン酸ナトリウム、第3リン酸カリウム、第3リン酸アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、第2リン酸カリウム、第2リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ほう酸ナトリウム、ほう酸カリウム、ほう酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

#### 【0145】

これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせて用いられる。

これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸

カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素  $\text{SiO}_2$  とアルカリ金属酸化物  $M_2\text{O}$  の比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号公報に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

#### 【0146】

更に自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量のPS版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。

更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

上記現像液および補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

#### 【0147】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近は処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働

時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。

また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

#### 【0148】

本発明の画像形成材料を平版印刷版原版について説明する。画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不要な画像部の消去が行われる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行う方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

#### 【0149】

以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。

平版印刷版をバーニング処理する場合には、該バーニング処理前に、特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーティングによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。整面液の塗布量は一般に0.03～0.8g/m<sup>2</sup>（乾燥重量）が適当である。

整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサー（たとえば富士写真フィルム（株）より販売されているバーニングプロセッサー：「BP-1300」）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度

及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300℃の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

## 【0150】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行われている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合には、ガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

## 【0151】

## 【実施例】

以下、本発明を、実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

## 【基板の作製】

厚み0.3mmのアルミニウム板（材質1050）をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミスー水懸濁液を用いこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッティングを行い、水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッティング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>で3g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、さらに、珪酸ナトリウム2.5重量%水溶液で30℃で10秒処理し、下記下塗り液を塗布し、塗膜を80℃で15秒間乾燥し基板を得た。乾燥後の塗膜の被覆量は15mg/m<sup>2</sup>であった。

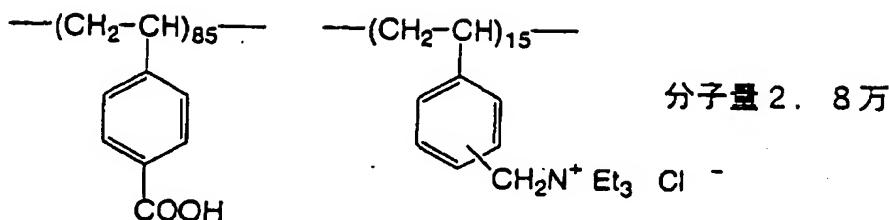
## 【0152】

## 【下塗り液】

・下記化合物	0.3g
・メタノール	100g
・水	

【0153】

【化40】



【0154】

(実施例1)

得られた基板に以下の感光液1を塗布量が $1.0\text{ g}/\text{m}^2$ になるよう塗布したのち、TABAI社製、PERFECT OVEN PH200にてWind Controlを7に設定して140度°Cで50秒間乾燥し、平版印刷版原版1を得た。

〔感光液1〕

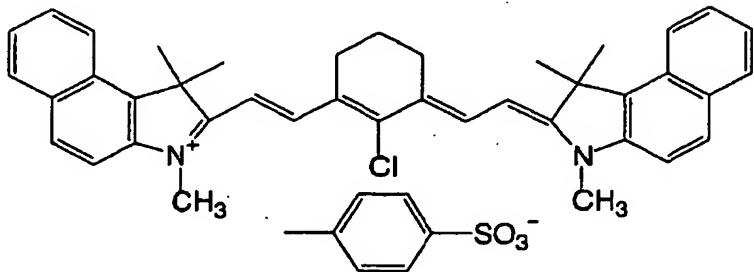
・ m, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、重量平均分子量 3500、未反応クレゾール0.5重量%含有)	0.427g
・ 特定フェノール化合物 (D-1)	0.047g
・ 特開平11-288093記載の特定の共重合体1	2.37g
・ シアニン染料A (下記構造)	0.155g
・ 2-メトキシ-4-(N-フェニルアミノ)ベンゼン ジアゾニウム・ヘキサフルオロホスフェート	0.03g
・ テトラヒドロ無水フタル酸	0.19g
・ エチルバイオレットの対イオンを6-ヒドロキシ- $\beta$ - ナフタレンスルホン酸にしたもの	0.05g
・ フッ素系界面活性剤 (メガファックF176PF, 大日本インキ化学工業(株) 製)	0.035g
・ フッ素系界面活性剤 (メガファックMCF-312、	

大日本インキ化学工業（株）製	0.05 g
・パラトルエンスルホン酸	0.008 g
・ビス-p-ヒドロキシフェニルスルホン	0.063 g
・ステアリル酸n-ドデシル	0.06 g
・γ-ブチルラクトン	1.3 g
・メチルエチルケトン	2.4 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	1.1 g

【0155】

【化41】

## シアニン染料A



【0156】

## (実施例2)

実施例1で用いたのと同じ基板に以下の感光液2を塗布量が1.6 g/m<sup>2</sup>になるよう塗布したのち、実施例1と同様の条件で乾燥し、平版印刷版原版2を得た。

## 〔感光液2〕

・m, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、重量平均分子量 5000、未反応クレゾール0.5重量%含有)	2.00 g
・特定フェノール化合物(D-2)	0.25 g
・オクチルフェノールノボラック (重量平均分子量: 2500)	0.015 g
・シアニン染料A	0.105 g
・2-メトキシ-4-(N-フェニルアミノ)ベンゼン	

ジアゾニウム・ヘキサフルオロホスフェート	0.03 g
・テトラヒドロ無水フタル酸	0.10 g
・エチルバイオレットの対イオンを6-ヒドロキシ-β-ナフタレンスルホン酸にしたもの	0.063 g
・フッ素系界面活性剤（メガファックF176PF、大日本インキ化学工業（株）製）	0.035 g
・フッ素系界面活性剤（メガファックMCF-312、大日本インキ化学工業（株）製）	0.13 g
・ピス-p-ヒドロキシフェニルスルホン	0.08 g
・メチルエチルケトン	1.6 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	1.0 g

## 【0157】

(実施例3～9)

実施例1の感光液1において、特定フェノール化合物（D-1）の代わりに以下の表5に記載の特定フェノール化合物を用いた以外は実施例1と同様にして平版印刷版原版3～9を得た。

## 【0158】

【表5】

		(c) 特定フェノール化合物
実施例3	平版印刷版原版3	D-3
実施例4	平版印刷版原版4	D-4
実施例5	平版印刷版原版5	D-5
実施例6	平版印刷版原版6	D-6
実施例7	平版印刷版原版7	D-7
実施例8	平版印刷版原版8	D-8
実施例9	平版印刷版原版9	D-9

## 【0159】

(比較例1)

実施例1の感光液1において、m, p-クレゾールノボラック（m/p比=6/4、重量平均分子量3500、未反応クレゾール0.5重量%含有）を0.474g用い、特定フェノール化合物（D-1）を用いなかった以外は実施例1と同様にして平版印刷版原版10を得た。

## 【0160】

## (比較例2)

実施例2の感光液2において、m, p-クレゾールノボラック（m/p比=6/4、重量平均分子量3500、未反応クレゾール0.5重量%含有）を2.25g用い、特定フェノール化合物（D-2）を用いなかった以外は実施例2と同様にして、平版印刷版原版11を得た。

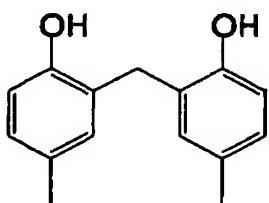
## 【0161】

## (比較例3)

実施例1の感光液1において、特定フェノール化合物（D-1）の代わりに以下に示す構造の○位にバルキーな置換基を有しないフェノール化合物を用いた以外は実施例1と同様にして平版印刷版原版12を得た。

## 【0162】

## 【化42】



## 【0163】

## [平版印刷版原版の評価]

## [耐キズ性テスト]

得られた本発明の平版印刷版原版1～9及び比較例の平版印刷版原版10～12をロータリー・アブレーション・テスター（TOYOSEIKI社製）を用い、250gの加重下、アブレーザーフェルトCS5で30回摩擦した。

その後、富士写真フィルム（株）製現像液DT-1（1:8で希釈したもの）

及び富士写真フィルム（株）製フィニッシャーFP2W（1：1で希釀したもの）を仕込んだ富士写真フィルム（株）製PSプロセッサー900Hを用い、液温30度、現像時間12秒にて現像した。このときの現像液の電導度は45mS/cmであった。

## 【0164】

現像処理後に形成された平版印刷版の版面を観察し、以下の基準により耐キズ性の評価を行った。

- ：摩擦した部分の感光膜の光学濃度が全く変化しなかったもの
  - △：摩擦した部分の感光膜の光学濃度が目視で僅かに観測されたもの
  - ×：摩擦した部分の感光膜の光学濃度が非摩擦部の2/3以下になったもの
- なお、摩擦した部分において光学濃度低下が認められなかったものは、画像部がキズの影響を受けておらず耐キズ性が良好であるといえる。

耐キズ性評価の結果を下記表6に示した。

## 【0165】

## 〔現像ラチチュードの評価〕

得られた本発明の平版印刷版原版1～9及び比較例の平版印刷版原版10～12をCreo社製Trendsetterにてビーム強度9w、ドラム回転速度150rpmでテストパターンを画像状に描き込みを行った。

まず、上記の条件で露光した平版印刷版原版1～12を、富士写真フィルム（株）製現像液DT-1（1：9及び1：10で希釀したもの）及び富士写真フィルム（株）製フィニッシャーFP2W（1：1で希釀したもの）を仕込んだ富士写真フィルム（株）製PSプロセッサー900Hを用い、液温を30度に保ち、現像時間12sで現像した。この時の現像液の電導度はそれぞれ41mS/cm、39mS/cmであった。

## 【0166】

現像後の露光部（非画像部）に現像不良の記録層残膜に起因する汚れや着色がないかを目視で観察したところ、現像液DT-1を1：9で希釀した現像液では、いずれの平版印刷版にも非画像部の汚れは認められず、良好な現像性を示したが、DT-1を1：10で希釀した現像液では、いずれの平版印刷版も非画像部

に汚れが見られた。このことから、平版印刷版原版1～12は、露光部の現像性に関しては同程度であるということが確認できた。

## 【0167】

次に、上記の条件で露光した平版印刷版原版1～12を、富士写真フィルム（株）製現像液DT-1（1：6.5で希釈したもの）及び富士写真フィルム（株）製フィニッシャーFP2W（1：1で希釈したもの）を仕込んだ富士写真フィルム（株）製PSプロセッサー900Hを用い、液温を30度に保ち、現像時間12sで現像した。この時の現像液の電導度は52mS/cmであった。

そこで、得られた現像後の平版印刷版の感光層未露光部（画像部）の光学濃度を目視で評価し、先のDT-1を1：9で希釈した現像液で現像したものと比較して、以下の基準にて評価を行った。

○：光学濃度の低下が目視にて検知できなかったもの

×：光学濃度の低下が認められたもの

なお、未露光部の光学濃度低下が認められなかったものは、より高い活性の現像液に対し、画像部が溶出されなかったことを示しており、現像液の活性に対するラチチュードが広いといえる。

結果を下記表6に示す。

## 【0168】

## 〔経時安定性の評価〕

得られた本発明の平版印刷版原版1～9及び比較例の平版印刷版原版10～12を、温度35℃、湿度45%RHの環境下で3日間保存した後、前記と同様にして、耐キズ性及び光学濃度の評価を行った。

結果を下記表6に併記する。

## 【0169】

【表6】

	経時保存前		耐キズ評価		強制経時後	
	光学濃度低下	耐キズ評価	光学濃度低下	耐キズ評価	光学濃度低下	
実施例1 平版印刷版原版1	○	○	○	○	○	○
実施例2 平版印刷版原版2	○	○	○	○	○	○
実施例3 平版印刷版原版3	○	○	○	○	○	○
実施例4 平版印刷版原版4	○	○	○	○	○	○
実施例5 平版印刷版原版5	○	○	○	○	○	○
実施例6 平版印刷版原版6	○	○	○	○	○	○
実施例7 平版印刷版原版7	○	○	○	○	○	○
実施例8 平版印刷版原版8	○	○	○	○	○	○
実施例9 平版印刷版原版9	○	○	○	○	○	○
比較例1 平版印刷版原版10	△	×	×	×	×	×
比較例2 平版印刷版原版11	×	×	×	×	×	×
比較例3 平版印刷版原版12	△	×	×	×	×	×

## 【0170】

表6に明らかなように、本発明の画像形成材料により得られた平版印刷版原版は、○一位にバルキーな置換基を有する特定フェノール化合物を含有しない比較例1乃至3に比較して、良好な耐キズ性を示した。また、非画像部における残膜の発生もなく、現像性が良好であり、且つ、画像部の濃度低下も見られないことから、良好な現像ラチチュードを示すことがわかった。

また、高温高湿環境下で保存した後も、本発明の画像形成材料により得られた

平版印刷版原版は、良好な耐キズ性と現像ラチチュードを示し、経時安定性に優れていることが確認された。なお、比較例1及び3の結果によれば、o-位にバルキーな置換基を有する特定フェノール化合物を含有しない画像形成材料を用いた平版印刷版では、経時によりさらに耐キズ性が低下する傾向が見られた。

## 【0171】

## (実施例10)

実施例1で用いたのと同じ基板に以下の感光液3を塗布したのち、130°Cで1分間乾燥し、第1の感光層を形成した。乾燥後の塗布量は0.8g/m<sup>2</sup>であった。

## 〔感光液3〕

・特開平11-288093号公報に記載の特定の共重合体1	1.2g
・フッ素系界面活性剤(メガファックF176PF、 大日本インキ化学工業(株)製)	0.03g
・アーブチロラクトン	8g
・メチルエチルケトン	4g
・1-メトキシ-2-プロパノール	4g

## 【0172】

得られた第1の感光層の上に、以下の感光液34塗布したのち、100°Cで90秒間乾燥し、第2の感光層を形成し、平版印刷版原版13を得た。乾燥後の塗布量は0.2g/m<sup>2</sup>であった。

## 〔感光液4〕

・m, p-クレゾールノボラック(m/p比=6/4、重量平均分子量 500、未反応クレゾール0.5重量%含有)	0.213g
・特定フェノール化合物(D-1)	0.023g
・ピクトリアピュアブルーB OHの対アニオンを1-ナフタレン スルホン酸アニオンにした染料	0.01g
・フッ素系界面活性剤(メガファックF176PF、 大日本インキ化学工業(株)製)	0.02g
・フッ素系界面活性剤(メガファックMCF-312、	

大日本インキ化学工業（株）製	0.015 g
・メチルエチルケトン	8 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	7 g

## 【0173】

得られた本発明の平版印刷版原版13を前記平版印刷版原版1~12と同様にして、現像ラチチュード、耐キズ性及び経時安定性の評価を行なったところ、いずれの評価項目も○のレベルであり、本発明の画像形成材料を重層塗布構造の記録層として用いた平版印刷版原版も、単層構造の記録層の場合と同様に、現像ラチチュード、耐キズ性及び経時安定性のいずれもが良好であることがわかった。

## 【0174】

## 【発明の効果】

本発明によれば、現像による画像形成時のラチチュード、耐キズ性、保存安定性が良好なポジ型画像形成材料を提供することができる。また、このポジ型画像形成材料を記録層として用いた本発明のポジ型平版印刷版原版は、赤外線レーザを用いたダイレクト製版可能であり、現像による画像形成時のラチチュード、耐キズ性及び経時安定性に優れるという効果を奏する。

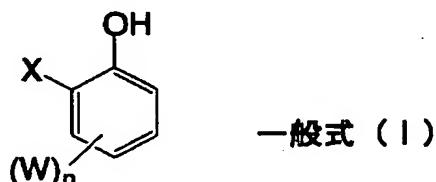
【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 現像による画像形成時のラチチュード、及び、耐キズ性に優れ、保存安定性が良好なポジ型画像形成材料、及び、そのような特性を有する記録層を備えたダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】 (a) 水に不溶であり、且つ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物、(b) 赤外線吸収染料、及び、(c) 下記一般式(I)の部分構造を有するフェノール類を含有し、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大することを特徴とする。下記式中、Xは炭素原子数2以上の1価の末端基、又は、 $-CY^1Y^2-$ 、または、 $-CHY^1-$ の連結基を表し、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>は炭素原子数1以上の1価の末端基を表す。Wは1価の末端基を表し、nは1以上3以下の整数を表す。

## 【化1】



【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フィルム株式会社